

Einfluss von Füllgrad und Geometrie weichmagnetischer Partikel auf die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften ausgewählter Thermoplaste

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Stefan Kirchberg
aus Heilbad Heiligenstadt

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung

13. März 2009

Kirchberg, Stefan:

Einfluss von Füllgrad und Geometrie weichmagnetischer Partikel auf die
Verarbeitungs- und Materialeigenschaften ausgewählter Thermoplaste
Stefan Kirchberg.- Clausthal-Zellerfeld : Papierflieger 2009

Zugl.: Clausthal, Tech. Univ., Dissertation 2009

ISBN 978-3-86948-000-8

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. rer. nat. D. E. Kaufmann

Hauptberichterstatte:

Prof. Dr.-Ing. G. Ziegmann

Berichterstatte:

Prof. Dr.-Ing. U. A. Peuker

D104

© PAPIERFLIEGER, Clausthal-Zellerfeld, 2009
Telemannstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld
www.papierflieger-verlag.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem
Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

ISBN 978-3-86948-000-8

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der Technischen Universität Clausthal (TUC). An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Ziegmann für die zahlreichen konstruktiven Anregungen und fachlichen Diskussionen sowie die stete Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. U. A. Peuker möchte ich für die Übernahme des Korreferates und die kritische Durchsicht der Arbeit danken. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. D. E. Kaufmann für den Vorsitz der Promotionskommission.

Allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik möchte ich für die überragend gute Teamarbeit und die stete Hilfsbereitschaft vielmals Danke sagen. Besonderer Dank gebührt Frau Dipl.-Ing. (FH) I. Weber für die Unterstützung bei der Materialkonfektionierung.

Frau Dr. A. Lederer vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. und Frau M. Heinz vom Institut für Technische Chemie der TUC danke ich für die durchgeführten GPC-Messungen. Mein Dank geht ebenso an Frau S. Lenk vom Institut für Metallurgie der TUC für die Anfertigung der REM-Aufnahmen und an Herrn Dipl.-Inf. S. Raschdorf vom Institut für Mathematik der TUC für die Simulation der Raumausfüllung von Kugelpackungen. Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Ing. R. Wittmer vom Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der Technischen Universität Braunschweig (TUBS) für die Mikrostrukturen und Herrn Dipl.-Ing. A. v. Schilling vom Institut für Füge- und Schweißtechnik der TUBS für die Laserscan-Mikroskopie.

Herrn Dr.-Ing. M. Anhalt und Herrn PD Dr.-Ing. habil. Dipl.-Phys. B. Weidenfeller von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der TUC sei für die fachliche Unterstützung und Durchführung von Hysteresemessungen herzlich gedankt.

Abschließend danke ich ganz besonders meinen Eltern und meinen Geschwistern, denen diese Arbeit gewidmet ist. Sie standen mir während meiner gesamten Promotionszeit in jeder Hinsicht zur Seite - Vielen, vielen Dank!

Clausthal-Zellerfeld, im März 2009

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	v
Einleitung und Motivation	1
I Theoretische Grundlagen	7
1 Viskoelastisches Materialverhalten	9
1.1 Ideal elastische und ideal viskose Modelle	10
1.2 Viskoelastizität von Thermoplasten	11
1.3 Scherverhalten von Thermoplastschmelzen	12
1.4 Verhalten bei erzwungener Schwingung	16
1.5 Thermorheologisch einfaches Verhalten	19
2 Thermisch aktivierte Vorgänge	23
2.1 Kenngrößen	23
2.2 Aktivierungsenergie	26
3 Einflussgröße Füllstoffpartikel	27
3.1 Funktionelle Eigenschaften	27
3.2 Partikelgrößenverteilung	33
3.3 Maximale Packungsdichte	34
3.4 Partikelfüllgrad	36
3.5 Partikelgeometrie	38

II	Materialien und Methoden	41
4	Materialien	43
4.1	Thermoplastmatrices	43
4.2	Funktionsfüllstoffe	44
4.3	Additive	48
5	Methoden	51
5.1	Compoundierung	51
5.2	Spritzgussverarbeitung	51
5.3	Charakterisierungsmethoden	54
III	Ergebnisse und Diskussion	55
6	Charakterisierung der Verarbeitungseigenschaften	57
6.1	Packungsdichte	57
6.2	Compoundherstellung	60
6.3	Spritzgussverarbeitung	61
6.3.1	Füllgrad und Partikelverteilung	62
6.3.2	Charakteristische Fließweglänge	67
6.3.3	Abbildungsgenauigkeit	68
7	Diskussion des Materialverhaltens	73
7.1	Rheologie partikelgefüllter Thermoplastschmelzen	73
7.1.1	Füllgradabhängiges Fließverhalten	73
7.1.2	Frequenz-Temperatur-Superposition	80
7.1.3	Füllgradabhängige Viskoelastizität	83
7.2	Polymerstruktur partikelgefüllter Thermoplaste	86
7.2.1	Molmassenverteilung	86
7.2.2	Thermische Stabilität	89
7.2.3	Kristallisationsgrad	93
7.2.4	Phasenübergänge	96

7.2.5	Aktivierungsenergie im Glasübergang	99
7.3	Funktionelle Compoundeigenschaften	102
7.3.1	Thermische Eigenschaften	103
7.3.2	Elektrische Eigenschaften	108
7.3.3	Magnetische Eigenschaften	114
7.3.4	Dynamisch-Mechanische Eigenschaften	121
7.3.5	Kriechnachgiebigkeit und Langzeitverhalten	126
8	Korrelation der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften	133
8.1	Einfluss von Partikeln auf das Abkühlverhalten im Spritzguss	133
8.2	Simulation des füllgradabhängigen Fließverhaltens	137
	 Zusammenfassung	 141
	 Literaturverzeichnis	 147

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A	Flächeninhalt	$[m^2]$
A_1, A_2	Parameter	$[-]$
a_T, b_T	Temperatur-Verschiebefaktoren	$[-]$
B	magnetische Flussdichte	$[A/m]$
C_1, C_2	empirische Konstanten	$[-]$
c_p	spezifische Wärmekapazität	$[J/(g\ K)]$
D, d	Partikeldurchmesser	$[\mu m]$
d_{32}	Sauter-Durchmesser	$[\mu m]$
d_{50}	mittlerer Partikeldurchmesser	$[\mu m]$
E	Elastizitätsmodul	$[MPa]$
E^*	komplexer Elastizitätsmodul	$[MPa]$
E', E''	Speicher- und Verlustmodul (Biegung)	$[MPa]$
$E_R(t), E_K(t)$	Relaxations- und Kriechmodul	$[MPa]$
E_a	Aktivierungsenergie	$[J/(mol\ K)]$
F_{tan}	Tangentialkraft	$[N]$
f	Frequenz	$[Hz]$
$G'(\omega), G''(\omega)$	Speicher- und Verlustmodul (Scherung)	$[Pa]$
H_S, H_K	Schmelz- und Kristallisationsenthalpie	$[J/g]$
H_m	magnetische Feldstärke	$[A/m]$
H_c	magnetische Koerzitivfeldstärke	$[A/m]$
h	Höhe	$[m]$
J	magnetische Polarisierung	$[T]$
$J(t)$	Kriechnachgiebigkeit	$[\mu m^2/N]$
J_0	Anfangs-Kriechnachgiebigkeit	$[\mu m^2/N]$

K	Kristallisationsgrad	[%]
K_1, K_2, K_3	Parameter	[-]
k	Schergeschwindigkeitsüberhöhungsfaktor	[-]
L	Länge	[m]
M	Drehmoment	[Nm]
\bar{M}_m	gewichtsmittlere Molmasse	[g/mol]
\bar{M}_n	zahlenmittlere Molmasse	[g/mol]
m	Masse	[kg]
N	Anzahl	[-]
n	Fließexponent	[-]
P	magnetische Verlustleistung	[J/m ³]
p	Druck	[bar]
PI	Polydispersitätsindex	[-]
$Q_3(d)$	Summenverteilung	[%]
$q_3(d)$	Dichteverteilung	[1/mm]
\dot{Q}	Wärmestrom	[W/g]
R	universelle Gaskonstante	[J/(mol K)]
r	Radius	[m]
s	Steigung	[-]
T	Temperatur	[°C]
T_g	Glasübergangstemperatur	[°C]
T_K	Kristallisationstemperatur	[°C]
T_S	Schmelztemperatur	[°C]
T_{ST}	Schmelzetemperatur	[°C]
T_W	Werkzeugwandtemperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
$\tan \delta$	Verlustfaktor	[-]
u	Auslenkung	[m]
V	Volumen	[m ³]
x	Füllgrad (volumetrisch)	[-]

Griechische Symbole

α, α', β	Phasenübergänge	[-]
$\alpha_1, \alpha_2, \beta$	Kristallstrukturen	[-]
δ	Verschiebungswinkel	[-]
$\varepsilon, \varepsilon(t)$	Dehnung	[%]
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrage	[s ⁻¹]
η	dynamische Viskosität	[Pa s]
$\eta(\dot{\gamma})$	Scherviskosität	[Pa s]
$ \eta^*(\omega) $	Betrag der komplexen Viskosität	[Pa s]
$\eta'(\omega), \eta''(\omega)$	Real- und Imaginärteil der komplexen Viskosität	[Pa s]
γ	Scherung	[-]
$\dot{\gamma}$	Scherrate	[s ⁻¹]
κ	elektrische Leitfähigkeit	[S/m]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]
μ	magnetische Permeabilität	[-]
ν	Anpassungsfaktor	[-]
ω	Winkelfrequenz	[rad/s]
ρ	spezifische Dichte	[g/cm ³]
ρ_V	elektrischer Volumenwiderstand	[Ω m]
$\sigma, \sigma(t)$	Spannung	[N/mm ²]
τ	Schub- bzw. Scherspannung	[Pa]
τ_i	Relaxationszeit	[s]
ξ	Füllgrad (gravimetrisch)	[-]
ψ	funktionelle Eigenschaft (allgemein)	[-]

Indices

C	Compound / Compoundschmelze
eff	effektiv
ek	einfach kubisch

F	Füllstoff
K	Kriech-
k	kritisch
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
max	Maximal-
$norm$	normiert
P	Peak-
r	relativ, reduziert
T	Thermoplast / Thermoplastschmelze
Z	Zersetzung
η	viskositätsabhängig
ω	winkelfrequenzabhängig
0	Startwert, Referenz, Null-
1	Endwert
∞	unendlich

Abkürzungen

Add.	Additive
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
FeSi	Eisensilizium
Fe_3O_4	Magnetit
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HKR	Hochdruckkapillar-Rheometer
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronen-Mikroskop
TCA	Thermische Leitfähigkeits-Analyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse

Einleitung und Motivation

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts werden synthetisch oder durch Umwandlung aus Naturprodukten hergestellte polymere Werkstoffe industriell verarbeitet und haben sich in unzähligen Anwendungen des täglichen Lebens etabliert. Polymere stellen die Basis von Kunststoffen dar, die je nach Struktur und Vernetzungsgrad grundsätzlich in Thermoplaste, Elastomere und Duromere eingeteilt werden. Thermoplaste bestehen aus unvernetzten, linearen Makromolekülen mit zum Teil kurzen Seitenketten und weisen sowohl teilkristalline (teilweise regelmäßiger Aufbau der Makromoleküle) als auch amorphe (unregelmäßige) Strukturen auf. Die Verarbeitung von Thermoplasten erfolgt in verschiedenen Prozessen, meist durch Scherbeanspruchung über das Schmelzestadium. Daher ist die Charakterisierung des Fließverhaltens von Thermoplastschmelzen für die Beschreibung der Verarbeitungsprozesse außerordentlich bedeutsam. Abbildung E.1 zeigt allgemein die in der Praxis bei der Verarbeitung auftretenden Scherratenbereiche und die entsprechenden rheologischen Charakterisierungsmethoden.

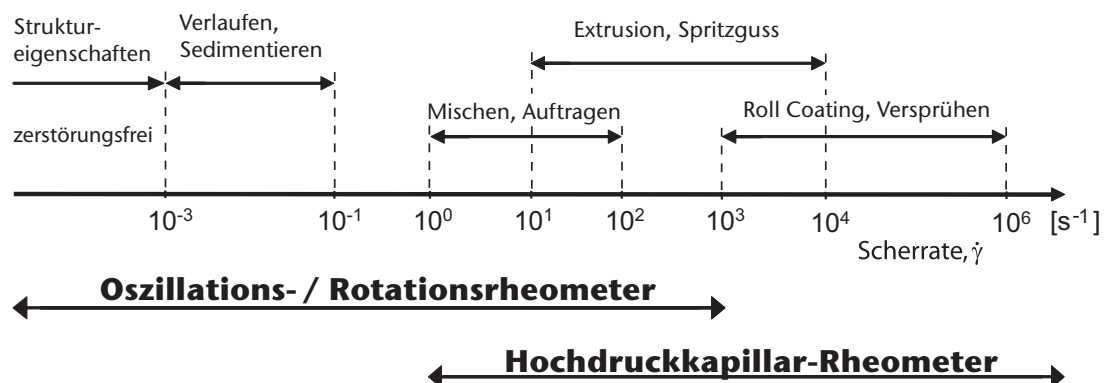


Abb. E.1: Prozesstechnische Scherratenbereiche und Charakterisierungsmethoden [1].

Das Einbringen magnetischer Partikel in Thermoplastmatrices bewirkt gezielte Eigenschaftsveränderungen des daraus erzeugten Compounds hinsichtlich elektrischer, thermischer, magnetischer und mechanischer Eigenschaften. Die Partikel beeinflussen zudem die Verarbeitungseigenschaften entscheidend. Mit Verstärkungs- und Funktionsfüllstoffen modifizierte Thermoplastschmelzen, nachfolgend als Compoundschmelzen bezeichnet, werden im Spritzguss bei Scherraten bis zu $10^4 s^{-1}$ verarbeitet. Das Eigenschaftsprofil derart produzierter Bauteile stellt sowohl an das zu verarbeitende Material als auch an die Prozesstechnik erhöhte Anforderungen. Durch das Einbringen von Füllstoffen steigt die Viskosität der Compoundschmelze gegenüber der ungefüllten Thermoplastschmelze signifikant an. Diese Viskositätserhöhung wirkt sich direkt auf das Fließverhalten und daraus folgend auf die Verarbeitungseigenschaften der Compoundschmelze aus, wodurch je nach Füllgrad die prozesstechnischen Grenzen der Verarbeitbarkeit erreicht werden. Um die Verarbeitbarkeit des Materials zu verbessern und eine thermo-oxidative Schädigung des Thermoplasten durch die Füllstoffzugabe zu unterbinden, werden Verarbeitungshilfsmittel in Form von Additiven hinzudosiert [2–4]. Als Beispiel für derartige Additivzusätze seien an dieser Stelle Gleitmittel (z.B. Wachs) genannt, die die Viskosität herabsetzen und somit die Fließfähigkeit der Compoundschmelze erhöhen, wodurch eine verbesserte Verarbeitbarkeit im Spritzguss erreicht wird. Die Herausforderung beim Mikrospritzguss ist besonders in der Abbildungsgenauigkeit und dem Aspektverhältnis von Mikrostrukturen zu sehen.

In der Literatur wird die Herstellung und Verarbeitung weichmagnetisch hochgefüllter Compounds mit Partikelanteilen bis zu 70 Vol.-% beschrieben [5–10]. Derart hergestellte Compounds finden unter Anderem Einsatz als antistatische Medien, thermische Sicherungen, Induktoren, Magnetkerne und Abschirmungen gegen elektromagnetische und hochfrequente Felder in elektronischen Bauteilen [11–15]. Dabei haben Thermoplast/Partikel-Wechselwirkungen sowie Partikelform, -größe und -größenverteilung einen entscheidenden Einfluss auf die maximal erzielbaren Füllgrade und die daraus resultierenden Materialeigenschaften [5, 16, 17]. Die Fließfähigkeit der Thermoplastschmelze und die Agglomerationsneigung der Partikel beeinflussen das homogene Einmischen der Füllstoffpartikel in die Thermoplastmatrix maßgeblich. Die gleichmäßige Verteilung der Partikel ist für ein

homogenes Eigenschaftsprofil des Materials jedoch entscheidend. Der qualitative Einfluss des Füllgrades auf einige charakteristischen Eigenschaften des Compounds ist in Abbildung E.2 dargestellt.

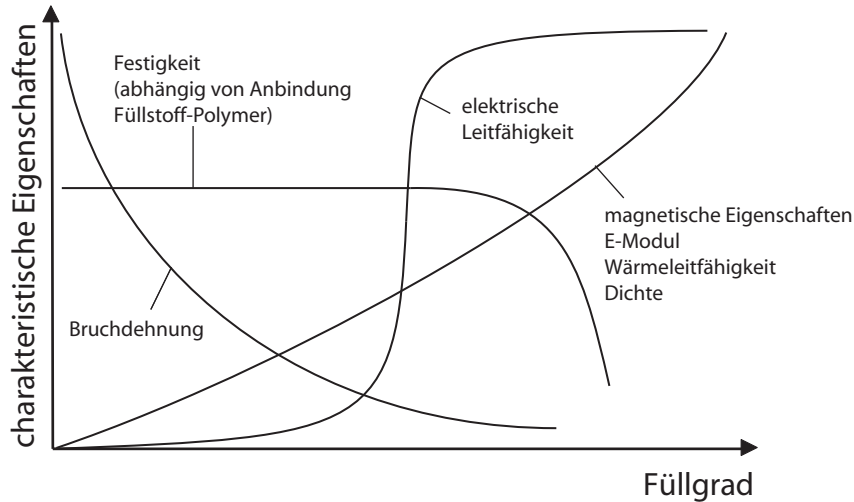


Abb. E.2: Qualitativer Einfluss des Füllgrades auf die charakteristischen Eigenschaften gefüllter Thermoplaste [18].

Die Ermittlung der Material- und Prozesseigenschaften führt zu einer ganzheitlichen Bewertung des Spritzgussprozesses, wodurch gleichzeitig werkstoff- und prozessbezogene Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt werden. Weiterhin können die Materialkennwerte für Simulationen des Fließ- und Verarbeitungsverhaltens genutzt werden, um bereits vor der Werkzeugkonstruktion mögliche Restriktionen bei der Formfüllung zu eliminieren. Dies ist vor allem in der Industrie von großem Interesse, da hierdurch Fertigungskosten und Rüstzeiten eingespart werden. Der systematische Zusammenhang zwischen Verarbeitungs- und Materialeigenschaften in Abhängigkeit von Füllgrad und Partikelgeometrie ist für weichmagnetisch hochgefüllte Compounds in der Literatur nicht ausreichend beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel von teilkristallinem Polypropylen (PP) und amorphem Polymethylmethacrylat (PMMA) den Einfluss sphärisch runder Eisensilizium- (FeSi) sowie irregulär geformter Magnetit- (Fe_3O_4) Mikropartikel auf die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften weichmagnetischer Compounds dargestellt. Hierzu werden die verwendeten Partikel hinsichtlich der maximal erzielbaren Packungsdichte charakterisiert.

Die Verarbeitungsmöglichkeiten von ungefüllten bis hin zu hochgefüllten Compound-schmelzen werden mittels Compoundierung und Spritzgussverarbeitung ausführlich diskutiert. Die im Spritzguss erzielten Abbildungsgenauigkeiten und Aspektverhältnisse sind im Detail dargestellt und zeigen die Einsatzfähigkeit partikelgefüllter Compounds in der Herstellung spritzgegossener Oberflächenstrukturen für den Mikrospritzguss auf. Der Einfluss von Füllgrad und Geometrie der verwendeten Partikel auf die Fließeigenschaften der im Spritzguss verarbeiteten Compoundschmelzen wird beschrieben. Des Weiteren werden die Auswirkungen der Füllstoffpartikel auf die Eigenschaften der Thermoplaste im Schmelze- und Feststoffbereich aufgezeigt. Die funktionellen Eigenschaften der im Spritzguss verarbeiteten Compounds werden abhängig von Füllgrad und Geometrie der Partikel dargestellt und diskutiert. Abschließend werden die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften ausgewählter thermoplastischer Compounds im Übergang vom Schmelze- in den Feststoffbereich korreliert, um die verwendete systematische Vorgehensweise zur Charakterisierung hochgefüllter Thermoplaste zu verifizieren (vgl. Abb. E.3).

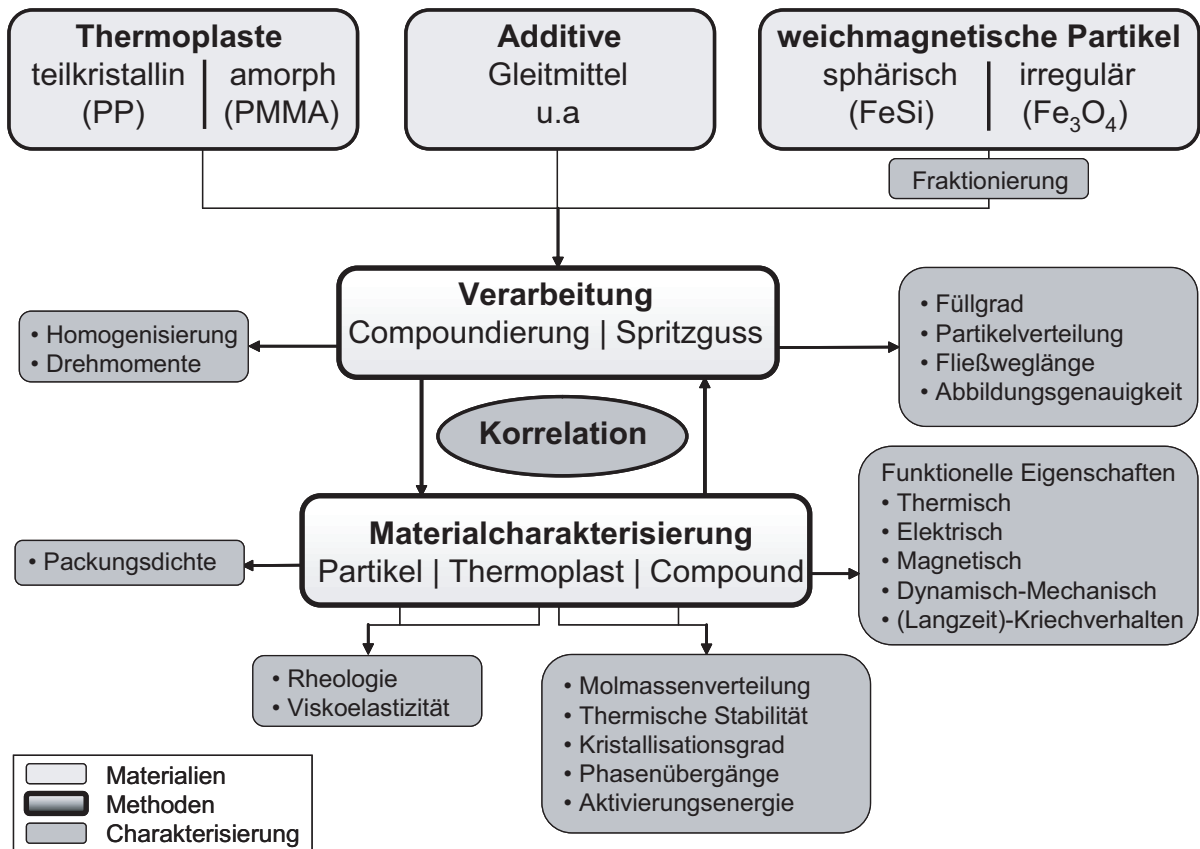


Abb. E.3: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit betrachteten systematischen Vorgehensweise zur Charakterisierung der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften partikelgefüllter Thermoplaste.

Teil I

Theoretische Grundlagen

1 Viskoelastisches Materialverhalten

Polymere Schmelzen und Festkörper zeigen zeit,- temperatur- und frequenzabhängig sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten, welches als Viskoelastizität bezeichnet wird. Aufgrund dieses Verhaltens reagiert das Material sowohl spontan elastisch als auch zeitverzögert viskos auf Deformationen. Im linear-viskoelastischen Deformationsbereich können anhand der reversiblen Strukturbelastungen die charakteristischen Materialeigenschaften als konstant angesehen werden (vgl. Abb. 1.1).

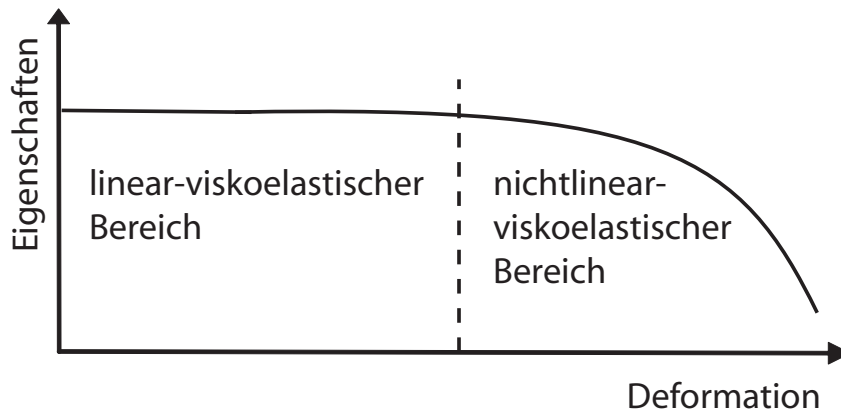


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des linear- und nichtlinear-viskoelastischen Deformationsbereichs.

Bei Nichtlinearität des viskoelastischen Verhaltens treten deformations- und belastungsabhängig irreversible Änderungen der Materialeigenschaften auf, wodurch die Charakterisierung des Materialverhaltens in diesem Bereich eine erhöhte Komplexität aufweist [19].

1.1 Ideal elastische und ideal viskose Modelle

Das viskoelastische Verhalten von Thermoplasten und deren Schmelzen kann als Kombination aus ideal elastischem und ideal viskosem Materialverhalten dargestellt werden.

Das ideal elastische Verhalten entspricht dem einer Feder, die auf eine konstant aufgebrachte Spannung σ mit einer spontanen elastischen Dehnung ε reagiert und umgekehrt. Im Gegensatz dazu zeigt das durch einen Dämpfer beschriebene ideal viskose Verhalten eine zeitlich verzögerte Dehnungsantwort $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$.

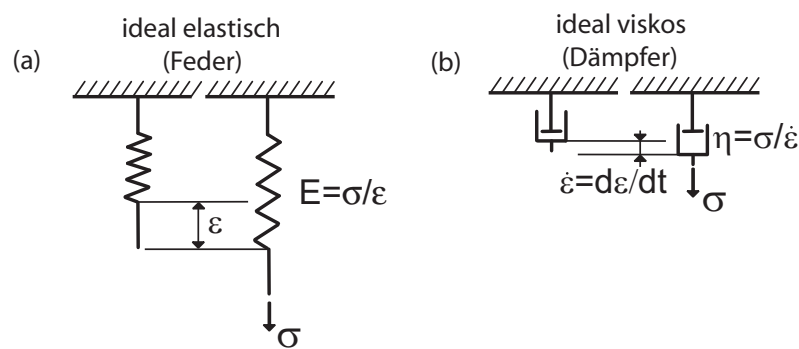


Abb. 1.2: Beschreibung des (a) ideal elastischen und (b) ideal viskosen Materialverhaltens.

Das durch die Feder dargestellte energie-elastische Verhalten kann durch das *Hookesche* Gesetz, in dem Elastizitätsmodul E , Spannung σ und Dehnung ε das hart-elastische Materialverhalten im quasi-stationären Belastungszustand beschreiben, dargestellt werden.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.1)$$

Das pseudo-plastische (viskose) Materialverhalten des Dämpfers wird durch das *Newtonsche* Fließgesetz mittels Viskosität η , Spannung σ und Dehnrate $\dot{\varepsilon}$ beschrieben.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} \quad (1.2)$$

Grundsätzlich lässt sich durch Parallel- und Reihenschaltung von Federn und Dämpfern jedes reale Materialverhalten im Modell darstellen.

1.2 Viskoelastizität von Thermoplasten

In der Literatur sind Analogiemodelle zur Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens durch Kopplung von ideal elastischer Feder und ideal viskosem Dämpfer anhand Ersatzschaltbilder aufgeführt, die unter anderem von *Woicke* [20] zusammenfassend dargestellt wurden.

Das zeitabhängige (transiente) Verhalten viskoelastischer Materialien kann, wie in Abbildung 1.3 dargestellt, sowohl spannungs- als auch dehnungsabhängig betrachtet werden. Das *Maxwell*-Modell stellt die Spannungsrelaxation $\sigma(t)$ bei konstanter Dehnung ε_0 mittels Relaxationsmodul $E_R(t)$ dar. Das Kriechverhalten ε_t wird anhand der im *Kelvin-Voigt*-Modell beschriebenen Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ bei konstanter Spannung σ_0 abgebildet.

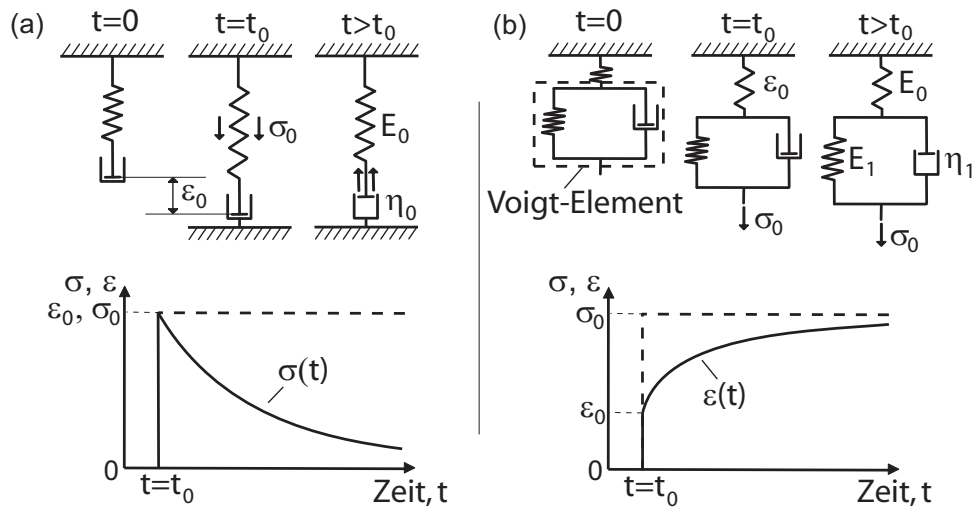


Abb. 1.3: Modellhafte Darstellung (a) der Spannungsrelaxation (*Maxwell*-Modell) und (b) des Kriechverhaltens (*Kelvin-Voigt*-Modell) viskoelastischer Körper [21].

Das zeitabhängige Relaxationsverhalten von Thermoplastschmelzen lässt sich anhand der Spannungsänderung $\sigma(t)$ durch Formel 1.3 beschreiben.

$$E_R(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (1.3)$$

Für die Darstellung des realen Relaxationsverhaltens von Thermoplasten reicht das einfache Modell nach *Maxwell* nicht aus, da bei Thermoplasten die Relaxationszeit τ auf-

grund der makromolekularen Struktur keine Konstante darstellt, sondern analog zur Molmasse einer Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht. Die Parallelschaltung von n *Maxwell*-Elementen im verallgemeinerten *Maxwell*-Modell liefert eine gute Abbildung des realen Relaxationsmoduls $E_R(t)$ mit $E_{R,\infty}$ als Langzeit-Gleichgewichtswert des Relaxationsmoduls, $E_R(i)$ als linearer Werkstoffparameter und τ_i als diskrete Relaxationszeiten.

$$E_R(t) = E_{R,\infty} + \sum_{i=1}^n E_R(i)(e^{-\frac{t}{\tau_i}}) \quad (1.4)$$

Beim Kriechversuch wird der Kriechmodul $E_K(t)$ durch die von einer konstant aufgetragenen Spannung σ_0 verursachte zeitabhängige Dehnung $\varepsilon(t)$ beschrieben. Der Kehrwert des Kriechmoduls entspricht der Kriechnachgiebigkeit $J(t)=(1/E_K(t))$.

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (1.5)$$

Analog zum Relaxationsmodul ergibt sich durch Reihenschaltung eines *Kelvin-Voigt*-Elements und n *Voigt*-Elementen mit $J_0=(\sigma_0/\varepsilon_0)$ als Anfangs-Kriechnachgiebigkeit, J_i als lineare Werkstoffparameter und τ_i als diskrete Retardationszeiten folgender Zusammenhang:

$$J(t) = J_0 + \sum_{i=1}^n J(i)(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}) \quad (1.6)$$

1.3 Scherverhalten von Thermoplastschmelzen

Die Verarbeitungsverfahren von Thermoplastschmelzen basieren fast ausschließlich auf dem Scherverhalten des Materials und kann durch die Scherrheologie beschrieben werden. Wird ein Volumenelement mit der Grundfläche $A=(a \cdot b)$ und Höhe h zwischen zwei parallelen Platten bei idealer Wandhaftung geschert, so wird dieses bei der Verschiebung der Platten gegeneinander durch eine tangentielle Kraft F_{tan} um den Betrag u ausgelenkt (vgl. Abb. 1.4). Bei genügend kleiner Auslenkung u gilt ($\tan \gamma \approx \gamma$), so dass die Scherung γ

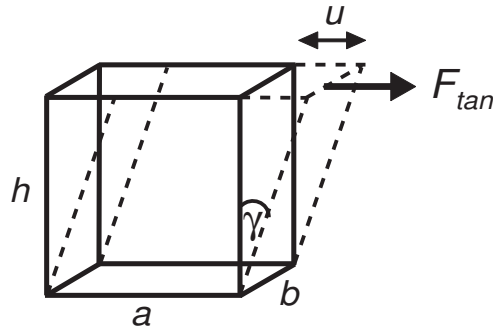


Abb. 1.4: Schematische Darstellung der Scherung eines Volumenelements.

und die Schubspannung τ wie folgt definiert sind.

$$\gamma = \frac{u}{h} \quad (1.7)$$

$$\tau = \frac{F_{tan}}{A} \quad (1.8)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (1.9)$$

Die zeitliche Ableitung der Scherung ist durch die Scherrate $\dot{\gamma}$ definiert. Für ideale Flüssigkeiten sind Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$ proportional zueinander. Dieser Zusammenhang ist im *Newtonschen* Viskositätsgesetz durch die Scherviskosität $\eta(\dot{\gamma})$ als Proportionalitätsfaktor dargestellt.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.10)$$

Unter der Annahme laminarer Strömung sowie Temperatur- und Druckunempfindlichkeit der Fluideigenschaften ist für kleine Scherraten ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) das stationär viskose Fließen von Thermoplastschmelzen anhand Formel 1.10 zu beschreiben.

Mit Erhöhung der Scherrate zeigen Thermoplastschmelzen eine Scherratenabhängigkeit der Viskosität, was auch als strukturviskoses oder scherverdünnendes Verhalten bezeichnet wird. Die Abweichung vom *Newtonschen* Fließverhalten wird durch den Fließexponenten n beschrieben.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}^n} \quad (1.11)$$

Bei *Newtonschen* Fluiden ist die Schubspannung τ proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$, es gilt also $n=1$. Bei nicht-*Newtonschen* Fluiden stellt die stationäre Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ keine Konstante dar, sondern ändert sich mit der Scherrate. Bei Thermoplastschmelzen beschreibt der Exponent $n>1$ die Abweichung vom *Newtonschen* Verhalten.

Bingham-Körper hingegen weisen bei sehr geringen Scherraten eine Fließgrenze auf, die mit zunehmender Scherbeanspruchung in *Newtonsches* Materialverhalten übergeht. Dilatante Medien zeichnen sich wiederum durch scherverdickendes Verhalten mit $n<1$ aus.

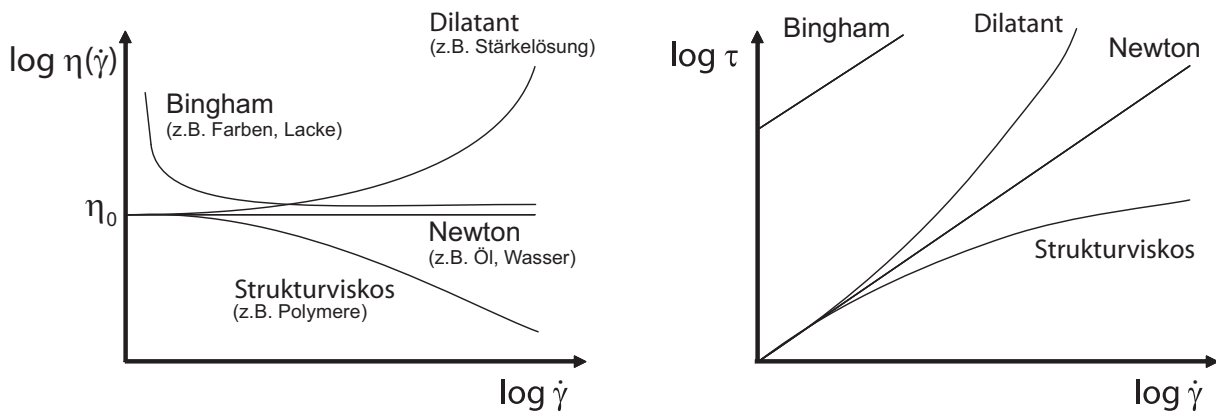


Abb. 1.5: Mögliche scherratenabhängige Viskositäts- und Schubspannungsverläufe [21].

Der in Abbildung 1.5 dargestellte grundsätzliche strukturviskose Viskositätsverlauf von Polymeren zeigt prinzipiell drei Fließbereiche. Das bei geringen Scherraten auftretende *Newtonsche* Plateau im strukturviskosen Materialverhalten kennzeichnet die Nullviskosität η_0 , gefolgt vom Absinken der Viskosität im mittleren bis hohen Scherratenbereich. Bei sehr hohen Scherraten bildet sich ein weiteres *Newtonsches* Plateau aus, welches die Viskosität η_∞ bei unendlicher Scherrate beschreibt. Diese Scherraten liegen jedoch meist außerhalb des messbaren Bereichs und werden daher nachfolgend nicht weiter betrachtet. Das strukturviskose Fließverhalten von Thermoplastschmelzen wird durch unterschiedliche Einflussgrößen, wie in Abbildung 1.6 dargestellt, beeinflusst.

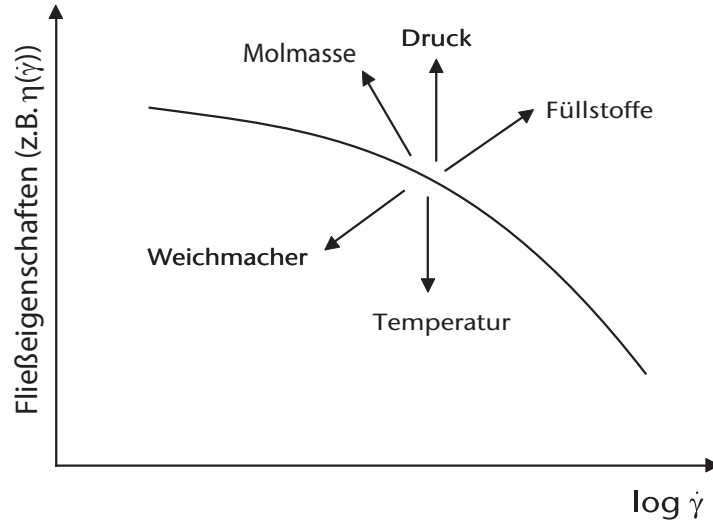


Abb. 1.6: Schematische Darstellung der Einflussgrößen auf das Fließverhalten von Thermoplastschmelzen [21].

Sowohl die Zugabe von Füllstoffen als auch die Erhöhung der Molmasse bewirken einen Anstieg der Fließeigenschaften. Die zahlenmittlere Molmasse \bar{M}_n und die gewichtsmittlere Molmasse \bar{M}_m sind anhand der Zahl der Moleküle N_i wie folgt darzustellen.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad (1.12)$$

$$\bar{M}_m = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (1.13)$$

Das Verhältnis zwischen zahlen- und gewichtsmittlerer Molmasse wird durch den Polydispersitätsindex PI beschrieben.

$$PI = \frac{\bar{M}_m}{\bar{M}_n} \quad (1.14)$$

Bei mono-dispersen Polymeren ist $\bar{M}_n = \bar{M}_m = \bar{M}$, so dass $PI=1$ gilt.

Wird eine Vielzahl von Molekülketten in einer Polymerschmelze betrachtet, so beeinflussen sich diese aufgrund von Verschlaufungen und zwischenmolekularen Kräften in ihrer Bewegung. Dieser Effekt wird als dynamisches Verhalten von Polymerschmelzen bezeichnet. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülketten behindern die Brownschen Molekularbewegungen mit steigender Kettenlänge zunehmend. Dadurch werden die Moleküleigenschaften selbst nicht beeinflusst, es zeigt sich jedoch eine starke Abhängigkeit zwischen Molekularstruktur und rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelze [22–24].

In der Literatur sind zahlreiche Modelle zur Beschreibung des strukturviskosen Fließverhaltens ungefüllter Polymerschmelzen genannt [25–38]. Ein sehr häufig verwendeter Ansatz zur Beschreibung des *Newtonschen* und scherviskosen Viskositätsverlaufs von Thermoplastschmelzen über einen weiten Scherratenbereich stellt das in Formel 1.15 und Abbildung 1.7 beschriebene dreiparametrische *Carreau*-Modell dar.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{A}{(1 + B \cdot \dot{\gamma})^C} \quad (1.15)$$

Die Konstanten A =Nullviskosität, B =reziproke Übergangsgeschwindigkeit und C =Steigung des scherverdünnenden Viskositätsabfalls werden durch Regressionsrechnung ermittelt.

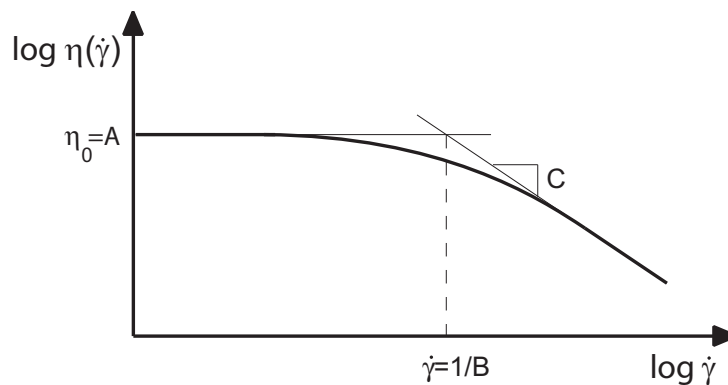


Abb. 1.7: *Carreau*-Ansatz zur Beschreibung des strukturviskosen Verlaufs der Viskosität von Polymerschmelzen.

1.4 Verhalten bei erzwungener Schwingung

Wird ein Material im elastischen Bereich durch eine erzwungene Schwingung dynamisch belastet, zeigen die induzierte Spannung $\sigma(t)$ und die resultierende Dehnung $\varepsilon(t)$ des Materials einen zeit- und frequenzabhängigen Verlauf (vgl. Abb. 1.8). Der Verschiebungswinkel δ , um den $\sigma(t)$ und $\varepsilon(t)$ gegeneinander versetzt sind, beschreibt das komplexe viskoelastische Verhalten des Materials.

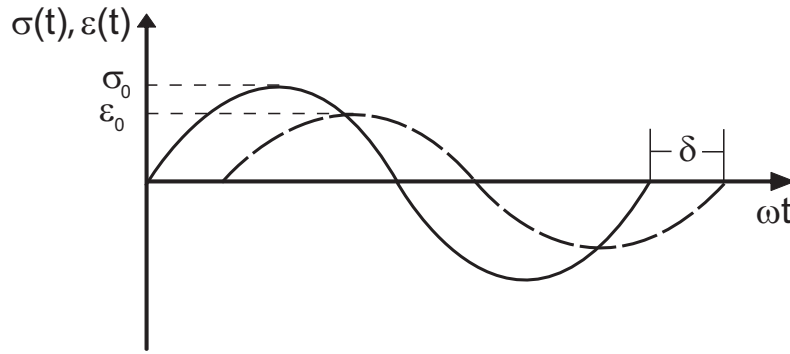


Abb. 1.8: Oszillatorischer Verlauf der Schubspannung und Scherung eines viskoelastischen Materials bei erzwungener sinusförmiger Schwingung im quasi-stationären Zustand [39].

Allgemein gelten folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} \delta &= 0^\circ && \text{ideal elastisches Verhalten} \\ 0^\circ < \delta < 90^\circ && \text{viskoelastisches Verhalten} \\ \delta &= 90^\circ && \text{ideal viskoses Verhalten} \end{aligned}$$

Die Spannung eilt im linear-viskoelastischen Verformungsbereich der Dehnung um den Verschiebungswinkel δ voraus.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (1.16)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (1.17)$$

Wird der Elastizitätsmodul E in der komplexen Zahlenebene betrachtet, so lässt sich der komplexe Elastizitätsmodul E^* in Realteil (Speichermodul E') und Imaginärteil (Verlustmodul E'') mittels maximaler Spannung σ_0 und maximaler Dehnung ε_0 in Abhängigkeit von der Schwingungsfrequenz $\omega = 2\pi f$, mit f =Frequenz, wie folgt beschreiben:

Der Speichermodul E' stellt die im Material gespeicherte Energie dar.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (1.18)$$

Der Verlustmodul E'' beschreibt die während der Beanspruchung in Reibung dissipierte Energie.

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (1.19)$$

Die komplexe Addition von Speicher- und Verlustmodul führt zum komplexen Elastizitätsmodul E^* .

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (1.20)$$

Der Quotient aus E'' und E' beschreibt den Verlustfaktor ($\tan \delta$).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1.21)$$

Aufgrund der Analogien zwischen den mechanischen und rheologischen Kennwerten in der komplexen Zahlenebene sind Formel 1.16 bis 1.21 auf den Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega)|$ mit Speichermodul $G'(\omega)$ und Verlustmodul $G''(\omega)$ für dynamische Scherbelastungen in gleicher Weise anwendbar, so dass sich die folgenden Abhängigkeiten ergeben:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega) \quad (1.22)$$

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \cdot \eta''(\omega) \quad (1.23)$$

$$|\eta^*(\omega)| = \sqrt{\left(\frac{G'(\omega)}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''(\omega)}{\omega}\right)^2} \quad (1.24)$$

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (1.25)$$

Das komplexe rheologische Materialverhalten von Polymeren wird nach *Pahl*, wie in Abbildung 1.9 gezeigt, in drei Gruppen (Polymerschmelzen, Gele, stark vernetzte Substanzen) eingeteilt. Polymerschmelzen zeigen, neben dem scherviskosen Verlauf der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega)|$, einen Schnittpunkt zwischen Speicher- und Verlustmodul mit ($G'(\omega) = G''(\omega)$). Bei Winkelfrequenzen unterhalb des Schnittpunktes zeigen Polymerschmelzen überwiegend viskoses Verhalten ($G''(\omega) > G'(\omega)$). Oberhalb des Schnittpunktes liegt mit ($G''(\omega) < G'(\omega)$) überwiegend elastisches Materialverhalten vor.

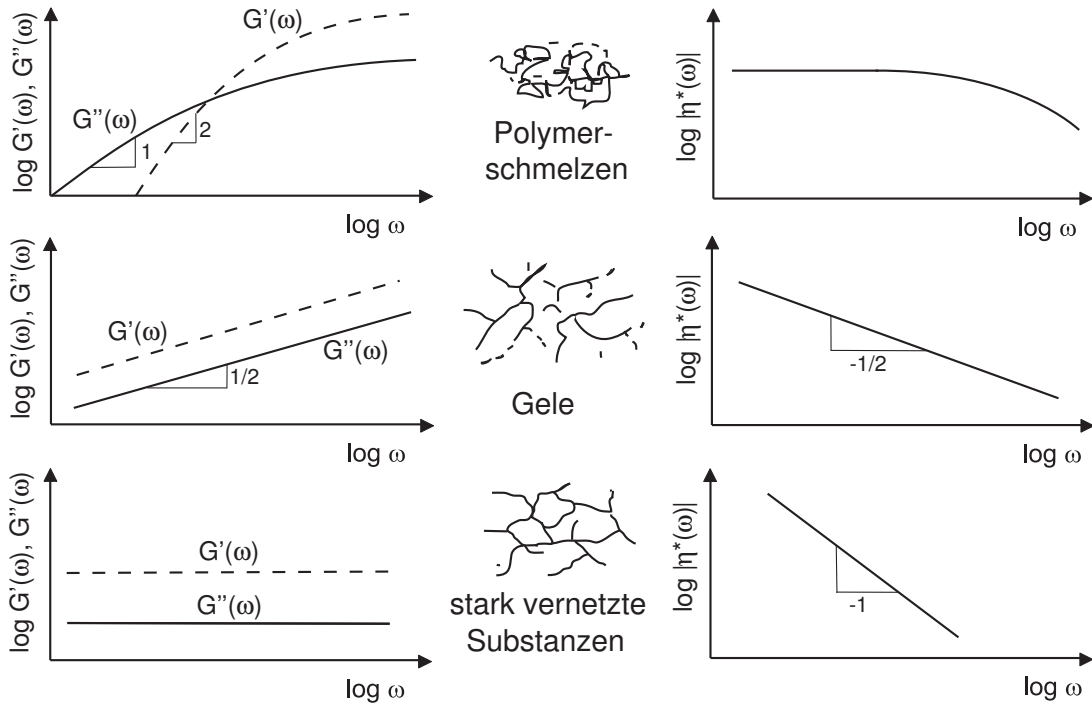


Abb. 1.9: Mögliche Verläufe des komplexen Materialverhaltens von Polymeren [40].

1.5 Thermorheologisch einfaches Verhalten

Das Materialverhalten von Kunststoffen wird in der Literatur vielfach als *thermorheologisch einfach* beschrieben. Speziell bei teilkristallinen Thermoplasten wird dies jedoch kritisch hinterfragt [20, 41, 42]. Liegt *thermorheologisch komplexes* Verhalten vor, so erfordert die Modellierung des nichtlinear-viskoelastischen Materialverhaltens eine höhere Anzahl an variablen Modellparametern [20, 43].

Thermorheologisch einfache Materialien, bei denen die Effekte von Temperatur und Zeit ungestört überlagerbar sind, weisen Ähnlichkeiten im Verlauf der komplexen Viskosität und der Scherviskosität auf. Daher kann für die rheologische Charakterisierung des betrachteten Materials, unter der Annahme, dass der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega)|$ und die Scherviskosität $\eta(\dot{\gamma})$ bei gleichen Werten der Scherrate und der Winkelfrequenz ($\dot{\gamma}=\omega$) vergleichbar sind, folgende empirisch ermittelte *Cox-Merz-Beziehung* formuliert werden [23]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (1.26)$$

Sowohl $\eta(\dot{\gamma})$ als auch $|\eta^*(\omega)|$ stehen in direktem Zusammenhang zu den Scherbeanspruchungen eines Systems, charakterisiert durch Elastizitäts- und Viskositätsmechanismen. Eine Erweiterung des *Cox-Merz*-Modells zur Beschreibung des nicht-linearen Materialverhaltens von Polymerschmelzen wurde von *Etman* [44] aufgestellt. Sind die Viskositätsverläufe von $\eta(\dot{\gamma})$ und $|\eta^*(\omega)|$ gegeneinander verschoben, so kann nach *Chae et al.* [45] die Winkelfrequenz ω durch einen Verschiebungsfaktor ($a \cdot \omega$) der Scherrate angepasst werden. *Kulicke et al.* [46] zeigten in einer Studie, dass homogene Systeme meist mit ausreichender Genauigkeit der *Cox-Merz*-Regel folgen. Ausnahmen lassen sich auf molekularer Ebene mit starken energetischen Wechselwirkungen (Wasserstoff-Brückenbindungen, Ionencluster) erklären. Die Thermorheologie amorpher Polymere im Temperaturbereich des Glasübergangs wurde von *Bertrand* [47] für Polyisobutylene und Polystyrol nachgewiesen. Partikelgefüllte Polymere zeigen nach *Matsumoto et al.* [4] im Bereich geringer Scherraten bzw. Winkelfrequenzen eine gute Übereinstimmung von $\eta(\dot{\gamma})$ und $|\eta^*(\omega)|$. Eine Steigerung der Scherrate bzw. Winkelfrequenz führt zu Abweichungen zwischen Scherviskosität und komplexer Viskosität. Dies wird auf dreidimensionale Partikel/Partikel-Wechselwirkungen (z.B. Partikel/Partikel-Reibung) zurückgeführt, die den scherverdünnenden Viskositätsverlauf signifikant beeinflussen.

Für *thermorheologisch einfaches* Materialverhalten ist das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition (engl.: *Time-Temperature Superposition*=TTS) anwendbar. *Ferry* [26] stellte fest, dass Relaxationsphänomene mit gleicher Temperaturabhängigkeit denselben Effekt wie eine horizontale Verschiebung der logarithmischen Zeit- oder Frequenzachse zeigen. Dies erlaubt zum Beispiel in der Rheologie die Verschiebung der isothermen Fließkurven auf die bei Referenztemperatur T_0 ermittelte Fließkurve. Eine derart erweiterte rheologische Messkurve wird als Masterkurve bezeichnet. Bezogen auf die Referenztemperatur T_0 zeigt die Relaxationszeit $\tau_i(T)$, bei einer zweiten Temperatur ($T \neq T_0$), folgende Abhängigkeiten:

$$\tau_i(T) = a_T(T)\tau_i(T_0) \quad (1.27)$$

Der Verschiebungsfaktor a_T beschreibt die zeitäquivalente Frequenzverschiebung der bei T ermittelten Messdaten auf die bei T_0 vorliegenden Daten.

Durch die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität ($\eta = f(T, p)$) führt bei kon-

stantem Druck ($p=\text{const.}$) eine Erhöhung der Schmelzetemperatur zu geringeren Viskositätswerten sowie eine Druckerhöhung bei konstanter Temperatur der Schmelze ($T=\text{const.}$) zu erhöhten Viskositäten. Diese Abhängigkeiten können durch die in Abbildung 1.10 dargestellte allgemeine Viskositätsfunktion in Form der temperatur- oder druckunabhängigen Masterkurve nach *Vinogradov* [32] beschrieben werden.

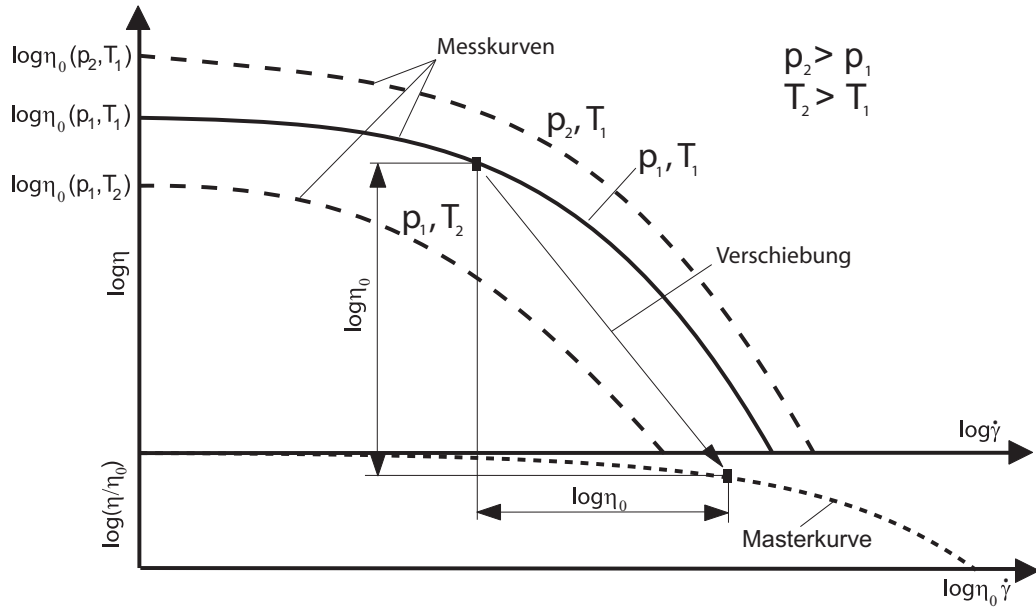


Abb. 1.10: Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip zur Erzeugung einer Masterkurve [21].

Das TTS-Prinzip lässt sich auf nahezu alle physikalischen Eigenschaften anwenden.

Für die mathematische Beschreibung der Überlagerung von Temperatur und Zeit sind in der Literatur empirische Ansätze formuliert. Die beiden bekanntesten Ansätze sind die von *Arrhenius* [48] und *Williams-Landel-Ferry* (WLF) [49]

$$\ln[a_T(T)] = \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{Arrhenius}) \quad (1.28)$$

$$\log[a_T(T)] = -\frac{C_1(T - T_0)}{[C_2 + (T - T_0)]} \quad (\text{WLF}) \quad (1.29)$$

mit E_a als Aktivierungsenergie, T_0 als Referenztemperatur, $R=8,314472 \text{ J}/(\text{mol K})$ als universelle Gaskonstante sowie C_1 und C_2 als empirische Konstanten. Beide empirischen Gleichungen erlauben die Inter- und Extrapolation des thermorheologischen Materialverhaltens, sind jedoch nicht zwingend für jedes Material anwendbar. Die Gleichung nach

Arrhenius wurde aus der Reaktionskinetik auf die Thermorheologie übertragen [43] und ist größtenteils für teilkristalline Thermoplaste gültig. Die laut *Doolittle* [50] auf den engen Beziehungen zwischen freiem Volumen und Viskosität beruhende *WLF*-Gleichung ist mit hoher Genauigkeit auf amorphe Thermoplaste anzuwenden.

Die *WLF*-Gleichung (Formel 1.29) zeigt aufgrund der Änderung des freien Volumens lediglich im Bereich zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und $T_g+100^\circ\text{C}$ mit $C_1=-8,86$ und $C_2=101,6$ reproduzierbare Ergebnisse. Materialspezifische Abweichungen von C_1 und C_2 sind jedoch möglich.

Neben dem horizontalen Verschiebungsfaktor $a_T(T)$ ist unter der Annahme konstanter Wärmeausdehnung α ein vertikaler Verschiebungsfaktor $b_T(T)$ beschreibbar.

$$b_T(T) = \frac{T}{T_0} \cdot \exp[-\alpha(T - T_0)] \quad (1.30)$$

Der vertikale Verschiebungsfaktor b_T ist über den betrachteten Temperaturbereich vergleichsweise klein und kommt speziell bei teilkristallinen Polymeren zum Tragen [51, 52]. Für *thermorheologisch einfache* Materialien, zu denen laut *Dealy* und *Larson* [53] lineare Polymere zählen, kann nach *Schwarzl* und *Staverman* [54] eine temperaturunabhängige Masterkurve der normierten komplexen Materialfunktion (z.B. $|\eta^*(\omega)|/|\eta_0^*(\omega)|$) über die reduzierte Zeit t_r oder die reduzierte Winkelfrequenz ω_r aufgetragen werden.

$$t_r = \frac{t}{a_T(T)} \quad (1.31)$$

$$\omega_r = \omega \cdot a_T(T) \quad (1.32)$$

Anhand einer Masterkurve können strukturbezogene Zusammenhänge temperaturunabhängig dargestellt und beschrieben werden. Weiterhin ist es möglich, das Langzeitverhalten von *thermorheologisch einfachen* Materialien mittels TTS vorherzusagen. Durch die Ermittlung des Kriechverhaltens in isothermen Kurzzeitversuchen ist das Langzeitverhalten durch Überlagerung der Kurzzeitversuche zu einer Masterkurve mittels *Arrhenius*-Gleichung (vgl. Formel 1.28) oder *WLF*-Gleichung (vgl. Formel 1.29) beschreibbar [26, 55].

2 Thermisch aktivierte Vorgänge

2.1 Kenngrößen

Thermisch aktivierte physikalische Strukturumwandlungen, wie Glasübergang, Schmelz- und Kristallisationsvorgänge von Thermoplasten, können durch den bei der Umwandlung auftretenden Wärmestrom \dot{Q} charakterisiert werden.

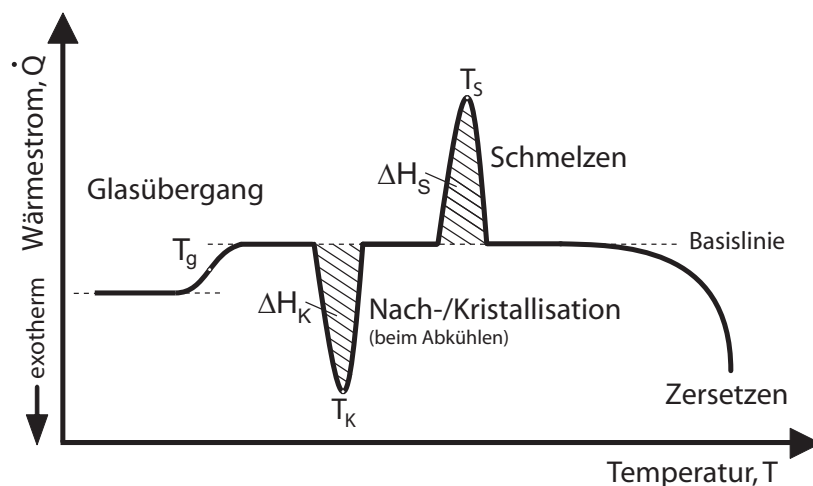


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der durch temperaturabhängige Änderungen im Wärmestrom \dot{Q} charakterisierten Strukturumwandlungen von Thermoplasten nach [39]. (T_g =Glasübergangstemperatur, T_K =Kristallisationstemperatur, T_S =Schmelztemperatur, ΔH =Enthalpieänderung)

Im Glasübergang vergrößert sich das freie Volumen der amorphen Bereiche im Thermoplasten, wodurch dieser weicher und elastischer wird. Die dafür notwendige endotherme Energieaufnahme ist im Anstieg des Wärmestroms \dot{Q} zu sehen. Teilkristalline Thermoplaste zeigen sowohl amorphe als auch kristalline Bereiche, wodurch neben dem Glasübergang

der amorphen Bereiche auch das Schmelzen (endotherm) und Kristallisieren (exotherm) der kristallinen Bereiche eine Änderung im Wärmestrom verursachen. Der Flächeninhalt unter dem Schmelz- und Kristallisationspeak beschreibt die Enthalpieänderung ΔH während der Strukturumwandlung.

Die Enthalpieänderung stellt somit ein Maß für die Änderung der Energie eines thermodynamischen Systems dar und ist zwischen zwei Zuständen, bezogen auf die Masse m , durch die spezifische Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p \quad (2.1)$$

wie folgt beschrieben:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (2.2)$$

Die beim Schmelzen von Thermoplasten aufgenommene Energie ist als Änderung der Schmelzenthalpie ΔH_S aus dem Flächeninhalt des Schmelzpeaks im temperaturabhängigen Wärmestrom zu finden (vgl. Abb. 2.1).

$$\Delta H_S = \int \frac{dH}{dT} \frac{1}{m} dt \quad (2.3)$$

Analog zum Schmelzen lässt sich für die Kristallisation teilkristalliner Thermoplaste die exotherm frei werdende Kristallisationsenthalpie ΔH_K wie folgt ermitteln:

$$\Delta H_K = \int \frac{dH}{dT} \frac{1}{m} dt \quad (2.4)$$

Bei Kenntnis der Schmelzenthalpieänderung ΔH_S^0 eines rein kristallinen Thermoplasten kann der Kristallisationsgrad K nach folgender Formel berechnet werden:

$$K = \frac{\Delta H_S}{\Delta H_S^0} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

Die Form und Lage des Schmelzpeaks wird, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, durch die Lamellendickenverteilung der im kristallinen Gefüge vorliegenden Kristalllamellen beeinflusst. Die Schmelztemperatur T_S kennzeichnet nach *Ehrenstein* die Temperatur, bei der die meisten Kristallite aufschmelzen. Die Existenz breiter Lamellen kann aufgrund von möglichen apparativen Trägheitseffekten und Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffprobe nicht eindeutig nachgewiesen werden [39].

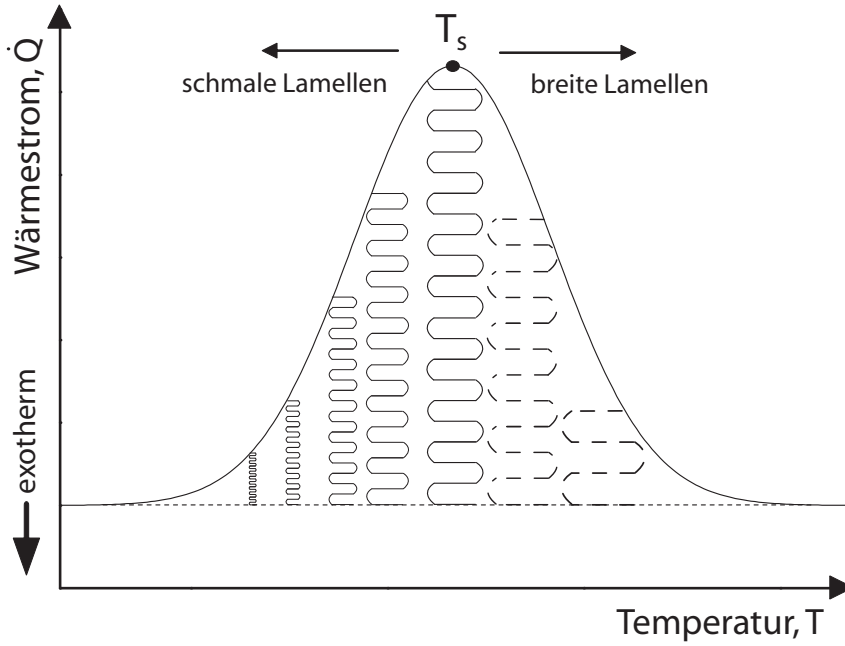


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Schmelzbereiche von Kristalllamellen in Abhängigkeit von der Lamellendicke. Lamellendickenabhängige Form des Schmelzpeaks und Lage der Schmelztemperatur T_s nach [39].

Bei weiterer Temperaturerhöhung wird der in Abbildung 2.1 dargestellte thermische Zersetzungsbereich von Thermoplasten erreicht. Die Zersetzung kann sowohl kalorimetrisch durch die Änderung im Wärmestrom, als auch thermogravimetrisch in der Massenänderung des Materials detektiert werden. Die prozentuale Massenabnahme Δm ergibt sich aus der Masse bei Endtemperatur m_1 und vor der Aufheizung m_0 .

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Der prozentuale Massenrückstand m kann wie folgt berechnet werden:

$$m = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Werden dem Thermoplasten anorganische Füllstoffe zugesetzt, so kann der auf die Ausgangspolymermasse $(m_C - m_F)_0$ normierte Thermoplastanteil $m_{T,norm}$ aus der Ausgangsmasse des Compounds m_C vermindert um die Masse des Füllstoffs m_F wie folgt dargestellt werden [56]:

$$m_{T,norm} = \frac{(m_C - m_F)}{(m_C - m_F)_0} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

2.2 Aktivierungsenergie

Im Bereich thermisch aktivierter Phasenumwandlungen treten mehr oder weniger ausgeprägte frequenz- und temperaturabhängige Unstetigkeiten im dynamisch-mechanischen Materialverhalten auf. Die Aktivierungsenergie E_a im Bereich der Phasenumwandlungen von Thermoplasten kann aus dem Dämpfungsverhalten des Werkstoffs unter Verwendung der auf die Relaxation angepassten *Arrhenius*-Gleichung

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.9)$$

mit τ als Relaxationszeit, τ_0 als prä-exponentieller Faktor, der Temperatur T und der universellen Gaskonstante ($R=8,314472 \text{ J/(mol K)}$) beschrieben werden. Die Relaxationszeit τ weist für polymere Materialien eine Verteilung auf, die jedoch für die nachfolgende Bestimmung der Aktivierungsenergie in erster Näherung als konstant angenommen wird [57]. Unter der Annahme, dass bei der Peaktemperatur T_P im Bereich des betrachteten Phasenübergangs die Frequenz f die Bedingung $2\pi f\tau=1$ erfüllt, kann Formel 2.9 in logarithmischer Darstellung mit $f_0=1/(2\pi\tau_0)$ wie folgt in Form einer linearen Gleichung aufgestellt werden:

$$\ln(f) = \ln(f_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_P} \quad (2.10)$$

Anhand Formel 2.10 wird ersichtlich, dass eine logarithmische Änderung der Frequenz $\ln(f)$ proportional zur Änderung der reziproken Peaktemperatur T_P ist. Für die Ermittlung der Peaktemperatur in Kelvin [K] ist zuvor die Basislinie im dynamisch-mechanischen Materialverhalten zu normalisieren.

Durch Auftragung von $\ln(f)$ gegen die reziproke Phasenübergangstemperatur ($1/T_P$) kann der Term (E_a/R) bestimmt werden. Durch Multiplikation mit der universellen Gaskonstante R ist direkt die Aktivierungsenergie E_a zu ermitteln.

3 Einflussgröße Füllstoffpartikel

Der Füllstoffgehalt im Compound wird bevorzugt in Volumenprozent (*Vol.*-%) angegeben, da die physikalischen Eigenschaften maßgeblich vom Volumenanteil des Füllstoffs abhängig sind. Des Weiteren liefert die Angabe in Gewichtsprozent (*Gew.*-%) für verschiedene Materialien, aufgrund der unterschiedlichen Füllstoffdichte, keine vergleichbaren Ergebnisse. Der auf den Wert 1 bezogene volumetrische Füllgrad x kann unter Berücksichtigung der spezifischen Dichten des Füllstoffs ρ_F und des Thermoplasten ρ_T sowie des auf den Wert 1 bezogenen gravimetrischen Füllgrades ξ wie folgt bestimmt werden [58]:

$$x = \left(\frac{1}{1 + \frac{\rho_F}{\rho_T} \cdot \frac{1-\xi}{\xi}} \right) \quad (3.1)$$

Die erzielbaren Compouneigenschaften werden entscheidend von den funktionellen Füllstoffeigenschaften bestimmt, die nachfolgend näher erläutert werden.

3.1 Funktionelle Eigenschaften

Thermoplaste werden - mit Ausnahme der intrinsisch leitfähigen Thermoplaste - aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit oft als Isolatoren eingesetzt. Durch das Einmischen leitfähiger Materialien in die polymere Matrix lassen sich definierte thermische, elektrische und magnetische Eigenschaften einstellen, die Transportphänomene darstellen, so dass sie in ähnlicher Weise mathematisch beschrieben werden können. In der Vergangenheit wurden Modelle entwickelt, die auf physikalischen Grundlagen beruhen oder empirisch ermittelt wurden. Eine Übersicht der Materialmodelle ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Ein Teil der aufgeführten theoretischen Modellansätze sind lediglich begrenzt über den gesamten Füllgradbereich gültig. Die meisten Modelle gehen weiterhin davon aus, dass sich die Partikel

untereinander nicht beeinflussen. Für weiterführende Erläuterungen zu den Modellen sei auf die jeweils angegebene Literatur verwiesen.

Tab. 3.1: Materialmodelle zur Beschreibung der thermischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Compounds ψ_C mit dem Füllgrad x , sowie der Eigenschaft des reinen Thermoplasten ψ_T bzw. Füllstoffs ψ_F .

Modell	Berechnungsansatz
<i>Rayleigh</i> [59]	$\psi_C = \psi_T \left(1 + \frac{3x}{1-x-1,65x^{\frac{10}{3}}} \right)$
<i>Bruggeman</i> [60]	$\psi_C = \frac{\psi_T}{(1-x)^3}$
<i>Böttcher</i> [61]	$\psi_C = \frac{\psi_T}{1-3x}$
<i>de Loor</i> [62]	$\psi_C = \psi_T \frac{1+x}{1-2x}$
<i>van Beek</i> [63]	$\psi_C = \psi_T \frac{1-x}{1-4x}$
<i>Maxwell</i> [64]	$\psi_C = \psi_T + \left(\frac{3x\psi_T(\psi_F-\psi_T)}{(\psi_F-\psi_T)} \right)$
<i>Clausius-Mossotti</i> [65]	$\psi_C = \psi_T \left[\left(\frac{1+2x(\psi_F-\psi_T)}{\psi_F+2\psi_T} \right) / \left(\frac{1-x(\psi_F-\psi_T)}{\psi_F+2\psi_T} \right) \right]$
<i>Looyenga</i> [66]	$\psi_C = \left((\psi_T^{\frac{1}{3}} - \psi_F^{\frac{1}{3}})x + (\psi_F^{\frac{1}{3}}) \right)$
<i>Ziebland</i> [67]	$\psi_C = (\psi_F^x \cdot \psi_T^{(1-x)})$
<i>sym. Bruggeman</i> [60]	$\psi_C = \frac{1}{4} \left[3x(\psi_F - \psi_T) + 2\psi_T - \psi_F + \sqrt{(1-3x)^2\psi_F^2 + 2(2+9x+9x^2)\psi_F\psi_T + (3x-2)^2\psi_T^2} \right]$
<i>Agari-Uno</i> [68]	$\psi_C = \exp [xC_2 \log (\psi_F) + (1-x) \log (C_1\psi_T)]$
<i>Hashin-Shtrikman</i> [69]	$\psi_C = \psi_T \frac{2\psi_T+\psi_F-2x(\psi_T-\psi_F)}{2\psi_T+\psi_F+x(\psi_T-\psi_F)}$ (untere Grenze (HS-)) $\psi_C = \psi_F \frac{2\psi_F+\psi_T-2(1-x)(\psi_F-\psi_T)}{2\psi_F+\psi_T+(1-x)(\psi_F-\psi_T)}$ (obere Grenze (HS+))

Wird der Füllgrad eines partikelgefüllten Polymers erhöht, so verringert sich der mittlere Partikelabstand, wodurch sich ab einem gewissen Füllgradbereich leitende Bahnen im Material bilden. Dieser Bereich wird als *Perkolation* bezeichnet und ist im Fall statistisch verteilter sphärischer Partikel bei einem Füllgrad von $x=0,2$ (magnetisch) und $x=0,33$ (thermisch und elektrisch) zu finden.

Thermische Eigenschaften

Unter thermischer Leitfähigkeit von Thermoplasten wird der Energietransport durch Kettenmolekülschwingungen verstanden. Die Energie der elastischen Schwingungen wird dabei durch Energiequanten (Phononen) über kovalente Bindungen entlang der Molekülketten transportiert, sowie über Nebenvalenzbindungen übertragen. Bei amorphen Thermoplasten geschieht dies fast ausschließlich über *van-der-Waals*-, bei teilkristallinen Thermoplasten über kovalente Bindungen [21].

Die thermische Leitfähigkeit partikelgefüllter Thermoplaste beruht somit nicht zwingend auf dem Kontakt der Partikel, wodurch eine mehr oder weniger überlagerte *Perkolationsschwelle* in der füllgradabhängigen Wärmeleitfähigkeit zu finden ist. Die Wärmeleitfähigkeit metallgefüllter Thermoplaste kann durch die untere Grenze des Modells nach *Hashin-Shtrikman*, die gleichzeitig die Mischungsregel nach *Knappe* wiedergibt, beschrieben werden [21].

Weiterhin ist nach *Boudenne* [70] das semi-empirische Modell von *Agari-Uno* [68] geeignet, um die Wärmeleitfähigkeit partikelgefüllter Thermoplastsysteme mathematisch darzustellen. Basierend auf der Verallgemeinerung von Serien- und Parallelmodell ist die Gleichung von *Agari* und *Uno* für die Wärmeleitfähigkeit des Compounds λ_C mittels der Wärmeleitfähigkeit des Füllstoffs λ_F sowie des Thermoplasten λ_T in Abhängigkeit vom Füllgrad x wie folgt aufgestellt [71, 72]:

$$\log \lambda_C = xC_2 \log \lambda_F + (1 - x) \log(C_1 \lambda_T) \quad (3.2)$$

Die Parameter C_1 und C_2 sind experimentell zu ermitteln. Dabei beschreibt C_1 die durch den Füllstoff hervorgerufene Änderung der Polymerstruktur, im Speziellen der Kristallinität. Der Parameter C_2 stellt die Fähigkeit zur Ausbildung leitfähiger Partikelketten im Polymer dar. Tritt keine Änderung der Kristallinität durch Füllstoffzugabe ein, so gilt

$C_1=1$ und Formel 3.2 kann vereinfacht werden:

$$\log\left(\frac{\lambda_C}{\lambda_T}\right) = xC_2 \log\left(\frac{\lambda_F}{\lambda_T}\right) \quad (3.3)$$

Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften partikelgefüllter Compounds beruhen im Gegensatz zu den thermischen und magnetischen Eigenschaften ausschließlich auf dem gegenseitigen Kontakt der Partikel und der damit einhergehenden Ausbildung leitender Partikelbahnen im Compound. Zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften wird der elektrische Volumenwiderstand ρ_v und die elektrische Leitfähigkeit κ des Materials verwendet, die durch den in Formel 3.4 dargestellten Zusammenhang ineinander überführt werden können.

$$\kappa = \frac{1}{\rho_v} \quad (3.4)$$

Boudenne [70] beschreibt für mit Kupferpartikeln gefülltes PP die Verschiebung der elektrischen *Perkolationsschwelle* zu geringeren Füllgraden bei kleineren Partikeldurchmessern. Der kritische Füllgrad x_k im Perkulationsbereich der elektrischen Leitfähigkeit κ_C eines Compounds kann bezogen auf die elektrische Leitfähigkeit κ_T des Thermoplasten als Wendepunkt einer empirisch ermittelten Kurve bestimmt, und anhand der Formeln 3.5 und 3.6 mathematisch ermittelt werden, wobei die Parameter K_1 , K_2 und K_3 jeweils anzupassen sind [13, 14].

$$\log(\kappa_C/\kappa_T) = K_1 \cdot (1 - e^{-K_2 \cdot x})^{K_3} \quad (3.5)$$

$$x_k = \frac{\ln(K_3)}{K_2} \quad (3.6)$$

Die Form und Lage der *Perkolationsschwelle* ist entscheidend von den Füllstoff- und Thermoplasteigenschaften, sowie von der Verteilung der Partikel in der Thermoplastmatrix abhängig. Bei großer Partikeloberfläche wird die *Perkolationsschwelle* aufgrund zunehmender Wahrscheinlichkeit des Partikelkontakts bereits bei niedrigen Füllgraden erreicht [21].

Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften eines Compounds beruhen auf der Summe der magnetischen Eigenschaften der einzelnen Partikel und deren Wechselwirkungen untereinander. Die magnetische Perkolation bedingt im Gegensatz zu der elektrischen Perkolation keinen direkten Kontakt der Partikel.

Ein ferromagnetisches Material verstärkt das magnetische Feld in seinem Inneren und verzerrt es außerhalb in direkter Nähe. Die magnetische Perkolation bei sphärischen Partikeln tritt ein, wenn der Abstand zwischen den Partikeln unter den 2,7-fachen Wert des Partikelradius sinkt und somit die Verzerrung des magnetischen Feldes bei einem Partikel noch in die Verzerrzone des Nachbarpartikels reicht.

Kenngößen, mit denen die magnetischen Eigenschaften beschrieben werden können, lassen sich anhand der in Abbildung 3.1 gezeigten Hysteresekurve darstellen. Die von der Hysteresekurve umschlossene Fläche stellt die magnetische Verlustleistung P dar. Auf die in Abbildung 3.1 dargestellten Kenngrößen wird im Folgenden näher eingegangen.

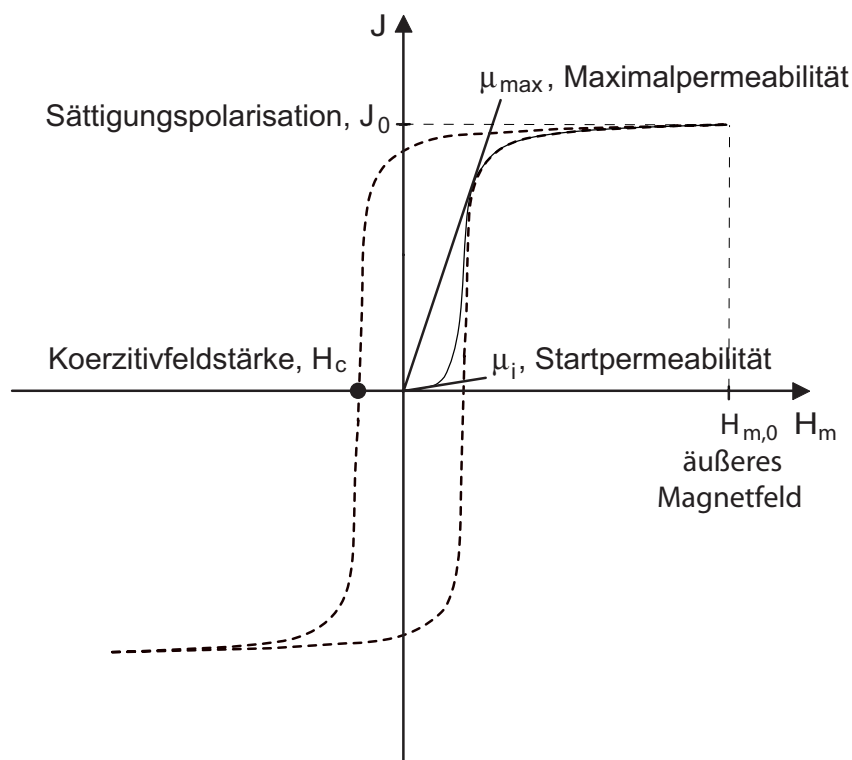


Abb. 3.1: Hysteresekurve zur Darstellung magnetischer Kennwerte.

Die **Koerzitivfeldstärke** $H_c(x)$ eines weichmagnetisch gefüllten Thrmoplasten ist unter Berücksichtigung der Koerzitivfeldstärke des reinen Polymers $H_c(0)$ und Füllgrad x nach Néel [73] wie folgt definiert:

$$H_c(x) = H_c(0)(1 - x) \quad (3.7)$$

Wird die Koerzitivfeldstärke weichmagnetisch gefüllter Materialien betrachtet, so zeigt sich die nach Herzer [74] in Abbildung 3.2 dargestellte Abhängigkeit von der Korngröße, die in gefüllten Polymersystemen proportional zur Partikelgröße d ist. Bei nanokristallinen Materialien, zu denen auch Nanopartikel zählen, sinkt die Koerzitivfeldstärke H_c mit d^6 , wodurch super-paramagnetische Compouneigenschaften erzielt werden [75].

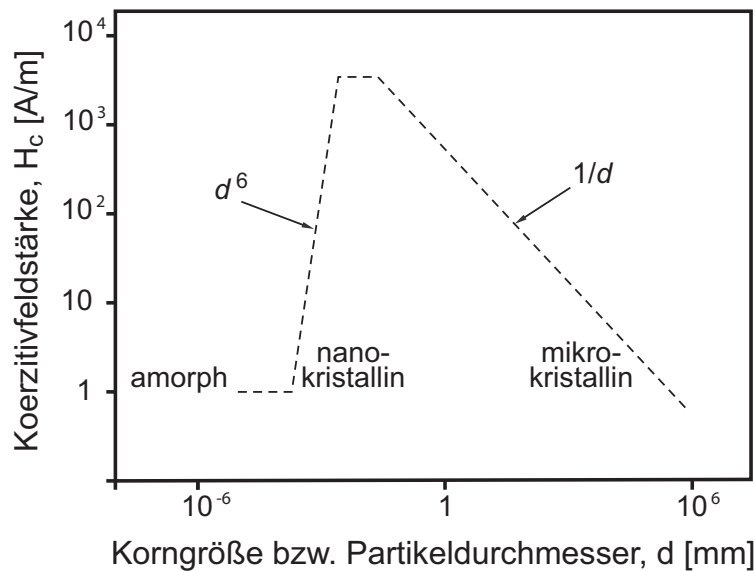


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Koerzitivfeldstärke H_c in Abhängigkeit von Korngröße bzw. Partikeldurchmesser d [74].

Mikropartikel weisen die in Abbildung 3.2 dargestellte indirekt proportionale Abhängigkeit zwischen Koerzitivfeldstärke H_c und Korngröße bzw. Partikelgröße d auf:

$$H_c \cong \frac{1}{d} \quad (3.8)$$

Die **magnetische Permeabilität** μ (auch: magnetische Leitfähigkeit) beschreibt die Durchlässigkeit von Materie für magnetische Felder und stellt das Verhältnis von magnetischer Flussdichte B zur magnetischen Feldstärke H_m dar.

$$\mu = \frac{B}{H_m} \quad (3.9)$$

Permeabilität μ und Polarisation J sind über die Feldstärke H_m und die Permeabilitätskonstante des Vakuums ($\mu_0=4\pi\cdot 10^{-7}H/m$) wie folgt verknüpft:

$$\mu = \frac{J}{H_m \cdot \mu_0} + 1 \quad (3.10)$$

Die relative Permeabilität μ_C von weichmagnetisch gefüllten Compounds kann abhängig von der Permeabilität μ_T des Thermoplasten für PP/Fe-Compounds mit dem Modell von *Bruggeman* [60] für $x \leq 0,85$ experimentell abgebildet werden [7].

$$\mu_C = \frac{\mu_T}{(1 - x)^3} \quad (3.11)$$

3.2 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung beschreibt die Häufigkeit diskreter Partikelgrößen im Partikelkollektiv, und wird als Dichteverteilung $q_3(d)$ und kumulierte Summenverteilung $Q_3(d)$ in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser d dargestellt.

Die charakteristischen Compouneigenschaften sind stark von der Partikelgrößenverteilung abhängig. So ist zum Einen die Breite und zum Anderen die Modalität der Verteilung ausschlaggebend. Die Modalität beschreibt die Anzahl der Peaks in der Dichteverteilungskurve $q_3(d)$, die sowohl mono-modal (1 Peak), bi-modal (2 Peaks), tri-modal (3 Peaks) als auch multi-modal (n Peaks) sein kann. In der Summenverteilungskurve $Q_3(d)$ ist dies durch Abstufungen im Kurvenverlauf ersichtlich. Der infinite Zusammenhang zwischen Summen- und Dichteverteilung wird nach folgender Formel beschrieben [76]:

$$Q_3(d) = \int_{d_{min}}^{d_i} q_3(d) dd \quad (3.12)$$

Generell ist eine enge mono-modale Partikelgrößenverteilung anzustreben, um ein reproduzierbar charakteristisches Eigenschaftsprofil zu erlangen. Für Vergleiche unterschiedlicher Partikelgrößenverteilungen wird der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} angegeben, für den in der Summenverteilung 50% der Partikelmenge feiner sind ($d < d_{50}$). Eine große spezifische Partikeloberfläche erhöht die *van-der-Waals*-Kräfte, wodurch sich kleine Partikel im Submikrometerbereich verstärkt gegenseitig beeinflussen [77]. Weiterhin wird die Thermoplast/Partikel-Anbindung mit Vergrößerung der Partikeloberfläche durch Dispersionskräfte verstärkt [16].

3.3 Maximale Packungsdichte

In der Kristallographie beschreibt die Packungsdichte P das Verhältnis des Volumens der in einer Elementarzelle vorliegenden Atome V_A zum Gesamtvolumen der Elementarzelle V_E .

$$P = \frac{V_A}{V_E} \quad (3.13)$$

Unter der Annahme mono-modaler Größenverteilung kugelförmiger Partikel können folgende maximale Packungsdichten erreicht werden:

- kubisch-flächenzentriert (kfz): $P_{kfz} = 1/6\pi\sqrt{2} = 0,7405$
- kubisch-raumzentriert (krz): $P_{krz} = 1/8\pi\sqrt{3} = 0,680$
- einfach kubisch (ek): $P_{ek} = \frac{1}{6}\pi = 0,5236$

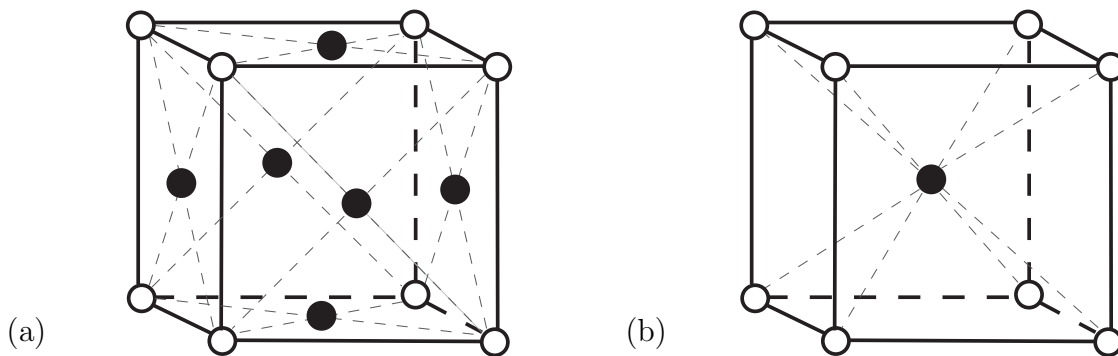


Abb. 3.3: Aufbau eines Kristallgitters in (a) kubisch-flächenzentrierter (kfz) und (b) kubisch-raumzentrierter (krz) Anordnung.

Die maximale Packungsdichte ist entscheidend abhängig von der Bandbreite der Partikelgrößenverteilung. Liegt eine bi-modale Verteilung vor, so können sich kleinere Partikel, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, in die Zwischenräume der großen Partikel positionieren wodurch die Packungsdichte bei perfekter kfz-Anordnung auf 0,81 (81Vol.-%) und bei idealer kubisch einfacher Anordnung auf 0,729 (72,9Vol.-%) ansteigt.

Bei der Verarbeitung ist durch die statistische Partikelanordnung eine kfz-Anordnung der Partikel nahezu ausgeschlossen, so dass in der Praxis von geringeren Packungsdichten auszugehen ist.

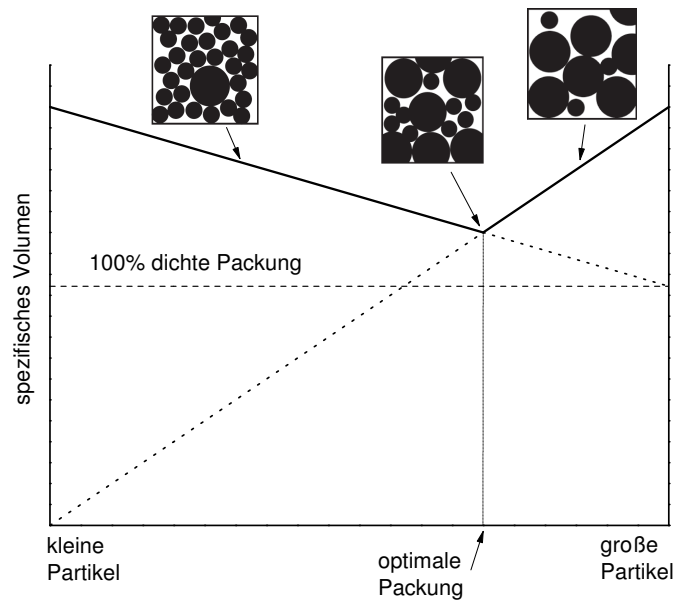


Abb. 3.4: Verringerung des spezifischen Volumens für Mischungen großer und kleiner Partikel zur Erzielung der optimalen Packung, bei der die kleinen Partikel die Zwischenräume zwischen den großen Partikeln ausfüllen [78].

Nach *Andreasen* [79] ist eine optimale Packungsdichte erreichbar, wenn die Summenverteilung $Q_3(d)$ in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser d durch die *Andreasen-Gleichung* beschrieben werden kann.

$$Q_3(d) = a \cdot d^b \quad (3.14)$$

Bei idealer Summenverteilung liegt die Konstante b zwischen 0,5 und 0,67 [80–82].

Theoretisch ist bei einer sehr breiten Partikelgrößenverteilung ($D/d=\infty$), mit D als Durchmesser der großen Partikel und d als kleinster Partikeldurchmesser, eine maximale Packungsdichte von 0,96 erreichbar, was jedoch experimentell nicht nachgewiesen werden konnte [83].

Die maximale Packungsdichte kann weiterhin durch die Agglomeration mehrerer Partikel zu einem scheinbar größeren porösen Partikel [78] sowie hohe Porosität [84] und geringe relative Sphärizität der Partikel (vgl. Abb. 3.5) verringert werden.

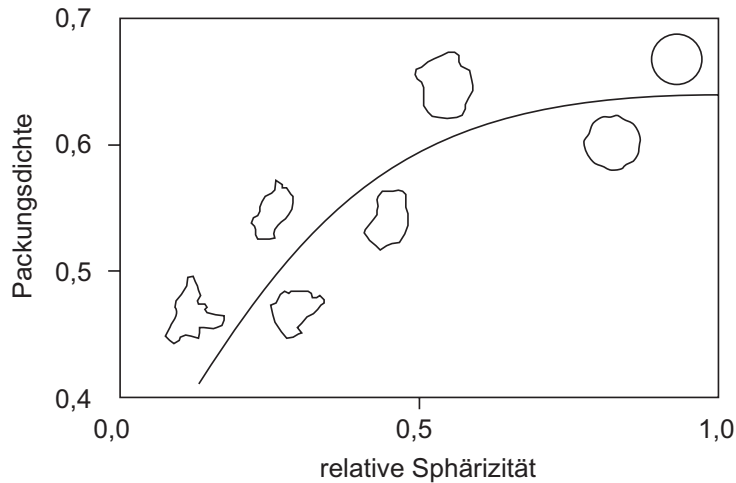


Abb. 3.5: Einfluss der relativen Sphärizität von gleichgroßen Partikeln auf die maximale Packungsdichte [85].

3.4 Partikelfüllgrad

Der theoretisch maximale Füllgrad (Packungsdichte) wird, wie in Abschnitt 3.3 bereits gezeigt, für mono-modal verteilte sphärische Partikel in hexagonaler Packung mit $x=0,74$ angegeben [23]. In der Praxis ist der maximale Füllgrad für die regellos angeordnete hexagonale Packung auf 0,637 und für die kubisch-flächenzentrierte Anordnung auf 0,524 begrenzt [86].

Grundsätzlich werden bei gefüllten Polymersystemen eine Reihe von Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, abrasives Verhalten, Leitfähigkeit und Schmelzeviskosität vom Füllgrad stark beeinflusst. Partikelgefüllte Compoundschmelzen erfordern die rheologische Charakterisierung des gesamten Zwei-Phasen-Systems. Schematisch kann dies anhand der Strömung einer gefüllten Thermoplastschmelze zwischen zwei Platten (vgl. Abb. 3.6) dargestellt werden. Die obere Platte wird mit der Geschwindigkeit v ausgelenkt, wodurch sich das gezeigte Schergeschwindigkeitsprofil der ungefüllten Thermoplastschmelze ausbildet. Werden starre Körper (z.B. Partikel) in die Thermoplastmatrix eingebracht, so werden diese nicht geschert, wodurch die Scherrate $\dot{\gamma}_T$ der Thermoplastschmelze im Scherspalt h durch die füllgradabhängige Reduktion des hydraulischen Scherspalt ($h - z \cdot s$) zunimmt.

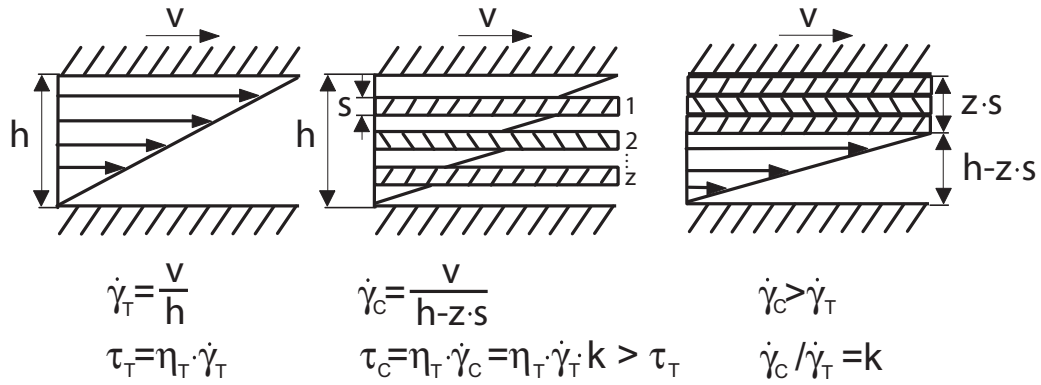


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Einflusses von Partikeln auf das Schergeschwindigkeitsprofil zwischen zwei ebenen Platten. Die obere Platte wird mit der Geschwindigkeit v bewegt [18].

Somit steigt die Scherrate im Spalt auf

$$\dot{\gamma}_C = k \cdot \dot{\gamma}_T \quad (3.15)$$

an. Da sich die Viskosität η_T der Thermoplastschmelze nicht ändert, wird die Schubspannung τ_T in der Schmelze auf

$$\tau_C = \eta_T \cdot \dot{\gamma}_T \cdot k \quad (3.16)$$

erhöht. Die Compoundschmelze wird in der Rheologie als Kontinuum betrachtet, weshalb für Viskositätsberechnungen der Scherspalt h verwendet wird. Die makroskopisch ermittelte Viskosität stellt somit eine scheinbare Viskosität dar.

Dieser als schubspannungsäquivalente Schergeschwindigkeitsüberhöhung bezeichnete Zusammenhang wird mit zunehmendem Füllgrad verstärkt. Daraus resultierend sinkt die Fließfähigkeit des hochgefüllten Materials in Strömungsrichtung und die Viskosität der gefüllten Schmelze steigt an. Für partikelgefüllte Polymerschmelzen kann nach *Xing* [16] die Scherviskosität η_T der ungefüllten Thermoplastschmelze und η_C der gefüllten Compoundschmelze bei hohen Scherraten $\dot{\gamma}$ durch den materialspezifisch experimentell zu bestimmenden Faktor k für die Schergeschwindigkeitsüberhöhung wie folgt beschrieben werden:

$$\eta_C(\dot{\gamma}) \approx k \cdot \eta_T(k \cdot \dot{\gamma}) \quad (3.17)$$

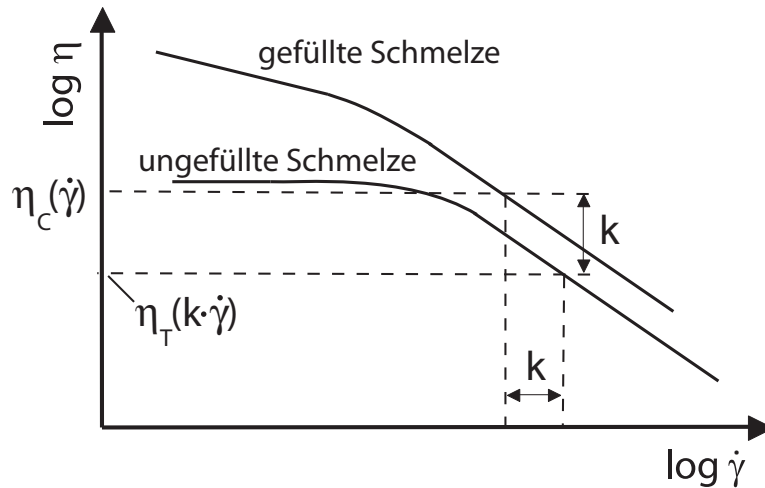


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der durch die Schergeschwindigkeitsüberhöhung k beschriebenen Viskositätsverschiebung durch Füllstoffzugabe [87, 88].

In der Literatur wird allgemein die Rheologie von bis zu 40Vol.-% gefüllten thermoplastischen Polymersystemen beschrieben [58, 88–101]. *Saini et al.* stellt in [102–104] den Einfluss von 40 bis 60Vol.-% eisenbasierter Funktionsfüllstoffe auf das rheologische Verhalten gefüllter Compoundschmelzen dar. Die Rheologie hochgefüllter Polymerschmelzen ist des weiteren von *Shenoy* [105] umfassend charakterisiert. Die in Abschnitt 1.5 dargestellte *Cox-Merz*-Beziehung zwischen $\eta(\dot{\gamma})$ und $|\eta^*(\omega)|$ kann nach *Doraiswamy* [106] nur bedingt für gefüllte Polymersysteme verwendet werden. Ein erweiterter Ansatz unter Verwendung der effektiven Scherrate $\dot{\gamma}_{eff}$ mit γ_m als Oszillationsamplitude zeigte für mit 70Vol.-% siliziumgefülltes Polyethylen bei 140°C gute Übereinstimmung von $\eta(\dot{\gamma})$ und $|\eta^*(\omega)|$ [106].

$$\dot{\gamma}_{eff} = \gamma_m \omega \quad (3.18)$$

Die Gültigkeit der *Cox-Merz*-Beziehung ist somit für gefüllte Polymersysteme nicht allgemeingültig zu beschreiben und muss daher materialspezifisch überprüft werden.

3.5 Partikelgeometrie

Die Geometrie von Füllstoffen kann nach *Barth* [107] in eindimensional (stäbchenförmig, unregelmäßig), zweidimensional (zahnförmig, flockenförmig) und dreidimensional

(sphärisch, knotig, unregelmäßig, porös) eingeteilt werden. Der Einfluss der Füllstoffgeometrie auf die Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Polymer wird nachfolgend an der Versteifungs- und Verfestigungscharakteristik gefüllter Polymere beschrieben. Bei konstantem Füllgrad x ist der Verfestigungsgrad direkt proportional zur Oberfläche und Geometrie des Füllstoffs sowie der Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Thermoplast und Füllstoff [108]. Eine hohe spezifische Partikeloberfläche, wie sie beispielsweise bei Nanopartikeln vorliegt, führt jedoch aufgrund der hohen Oberflächenenergie zu Partikelagglomerationen, wodurch die charakteristischen Eigenschaften gefüllter Polymersysteme beeinträchtigt werden können. *Alter* [109] fand für Füllstoffe mit einem mittleren Partikeldurchmesser $d < 0,2 \text{ mm}$ eine lineare Abhängigkeit zwischen mechanischer Steifigkeit und Partikelgröße. Für größere Partikel konnte diese Abhängigkeit nicht bestätigt werden.

Rheologische Betrachtungen von *Lobe* [110] und *Tanaka* [111] an gefülltem Polystyrol zeigen, dass bei konstantem Füllgrad mit abnehmender Partikelgröße die Scherviskosität $\eta(\dot{\gamma})$ aber auch die komplexe Viskosität $|\eta^*(\omega)|$ zu höheren Werten verschoben werden [23].

In der Literatur wird die relative Viskosität η_r als Quotient aus der Viskosität η_C der gefüllten Compoundschmelze zur Viskosität η_T der ungefüllten Polymerschmelze beschrieben.

$$\eta_r = \frac{\eta_C}{\eta_T} \quad (3.19)$$

Tabelle 3.2 zeigt in Abhängigkeit vom Füllgrad x und der Füllstoffgeometrie verschiedene Ansätze zur Beschreibung des scherrheologischen Verhaltens gefüllter Suspensionen. Für nähere Erläuterungen zu den Modellen sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

Tab. 3.2: Ansätze zur Beschreibung der relativen Viskosität.

Modell	Berechnungsansatz	Füllstoffgeometrie
<i>Einstein</i> [112, 113]	$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot x$	sphärisch
<i>Mooney</i> [114]	$\eta_r = \exp \frac{(2,5 \cdot x)}{(1 - S \cdot x)}$	sphärisch
<i>Eilers</i> [115]	$\eta_r = \left(1 + \frac{2,5 \cdot x}{1 - S \cdot x}\right)^2$	sphärisch
<i>Brodynyan</i> [116]	$\eta_r = \exp \frac{2,5 \cdot x + 0,39 \cdot (r_P - 1)^{1,48}}{1 - 2,5 \cdot x} \cdot x$	faserförmig
<i>Hashin</i> [117]	$\eta_r = 1 + \frac{2 \cdot x}{1 - x}$	faserförmig

Der Verdrängungsfaktor S in den Modellen nach *Mooney* [114] und *Eilers* [115] beschreibt den reziproken Volumenanteil der Füllstoffe [118], der aus dem Compoundvolumen V_C und dem Füllstoffvolumen V_F berechnet werden kann.

$$S = V_C/V_F \quad (3.20)$$

Der Parameter r_P im Modell nach *Brodnyan* [116] beschreibt das Länge-zu-Dicke-Verhältnis der Füllstoffe durch die geometrische Abweichung von der idealen Kugelform, für die $r_P=1$ gilt.

Aufgrund der Analogie zwischen Viskosität η und Schermodul G [119–121] sind die in Tabelle 3.2 dargestellten Modelle auch auf die mechanischen Eigenschaften von gefüllten Systemen anwendbar [118, 122].

$$\frac{\eta_C}{\eta_T} = \frac{G_C}{G_T} \quad (3.21)$$

Des Weiteren ist für das durch die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ beschriebene relative transiente Kriechverhalten ($J_r(t)=J_C(t)/J_T(t)$) eine indirekte Proportionalität zum relativen Elastizitätsmodul ($E_r=E_C/E_T$) gegeben, wobei E_C der Elastizitätsmodul des Compounds und E_T der des Thermoplasten ist [118].

$$\frac{J_C(t)}{J_T(t)} \sim \frac{E_T}{E_C} \quad (3.22)$$

Teil II

Materialien und Methoden

4 Materialien

4.1 Thermoplastmatrices

Als thermoplastische Matrixwerkstoffe wurden teilkristallines Polypropylen (PP) und amorphes Polymethylmethacrylat (PMMA) aufgrund ihrer unterschiedlichen Polymerstruktur und ihrer industriellen Verwendungshäufigkeit ausgewählt. Hierbei handelt es sich um Massenkunststoffe, die als Standard-Spritzgusstypen eingesetzt werden und die in Tabelle 4.1 gezeigten Eigenschaften aufweisen.

Tab. 4.1: Relevante Eigenschaften von PP und PMMA [123, 124].

Eigenschaft	Einheit	Polypropylen	Polymethylmethacrylat
Bezeichnung	–	PP	PMMA
Handelsname	–	H734-52RNA	DIAKON®
Hersteller	–	DOW	Lucite®
Spezifische Dichte	$[g/cm^3]$	0,9	1,18
Schmelzeindex (MFI)	$[g/10min]$	52	8
Vicat Erweichungstemperatur	$[^{\circ}C]$	152	107
Elastizitätsmodul	$[MPa]$	1650	3000
Volumenwiderstand ¹	$[\Omega m]$	$3,56 \cdot 10^{13}$	$1,42 \cdot 10^{14}$
Wärmeleitfähigkeit ¹	$[W/(m K)]$	0,176	0,171
Polymerstruktur	–	teilkristallin	amorph
Konditionierung	–	keine	4h bei 80°C

¹eigene Messungen

4.2 Funktionsfüllstoffe

In Tabelle 4.2 sind die spezifischen Materialkennwerte der verwendeten Eisensilizium- und Magnetit-Mikropartikel dargestellt.

Tab. 4.2: Relevante Eigenschaften von FeSi- und Fe₃O₄-Mikropartikeln [125, 126].

Eigenschaft	Einheit	Eisensilizium	Magnetit
Bezeichnung	–	FeSi	Fe ₃ O ₄
Handelsname	–	FeSi6.8	MagniF25
Hersteller	–	Höganäs	Minelco
Zusammensetzung	[%]	Fe: 93,174 Si: 6,5-6,9 CO ₂ : 0,02 O ₂ : 0,15 N ₂ : 0,01	Fe ₃ O ₄ : 98,1 CaO: 0,3 MgO: 0,4 Al ₂ O ₃ : 0,1 SiO ₂ : 0,6 TiO ₂ : 0,2 V ₂ O ₅ : 0,2
Spezifische Dichte	[g/cm ³]	7,48	5,1
Wärmeleitfähigkeit	[W/(m K)]	12,74 ²	9,7
Spezifische Wärmekapazität	[J/(g K)]	0,48	0,76
Volumenwiderstand	[Ωm]	8,5·10 ⁻⁷ [127]	10 ⁻³ - 10 ⁻⁵
Elastizitätsmodul	[GPa]	207,0 [127]	230,8 [128]
Magnetische Permeabilität	[-]	5·10 ³	5-35
Koerzitivfeldstärke	[A/m]	39,8	1591 [129]
Magnetische Polarisierung	[T]	1,97	0,03-0,3
Curie-Temperatur	[°C]	690 [127]	585 [129]
Partikelform	–	sphärisch	irregulär
Partikelgröße	–	≤106μm	≤146μm
Feinstruktur	–	kristallin	kristallin

²durch Zahlenwertgleichung aus dem elektrischen Volumenwiderstand berechnet

Um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung und des mittleren Partikeldurchmessers d_{50} auf die Compoundeigenschaften zu ermitteln, wurden insgesamt sechs Siebfraktionen der FeSi- und Fe_3O_4 -Partikel hergestellt und mittels hochauflösender Laserbeugungsspektroskopie³ analysiert. Anhand der in Abbildung 4.2(a) dargestellten Dichteverteilungskurven ist ersichtlich, dass durch die unregelmäßige Form der Fe_3O_4 -Partikel keine eindeutigen Siebgrenzen zu finden sind. Die Siebfraktionen weisen einen erhöhten Feinanteil auf, der sich durch das Vorliegen irregulärer Partikel erklären lässt. Die Orientierung der Partikel beim Sieben bestimmt, ob es in eine geringere Siebfraktion (größte Ausdehnung des Partikels senkrecht zum Sieb), oder höhere Siebfraktion (größte Ausdehnung des Partikels parallel zum Sieb) zu finden ist. Eine Formanalyse⁴ an 1,5 Millionen ungesiebten Fe_3O_4 -Partikeln zeigte, dass 20% der Partikel ein Aspektverhältnis $<0,5$ aufweisen und somit ovale bzw. längliche Formen besitzen. Der mittels Laserbeugungsspektroskopie ermittelte flächenäquivalente Kugeldurchmesser ist somit kleiner als die längste Ausdehnung des länglichen Partikels, wodurch diese Grobpartikel vermeintlich im Feinanteil der Dichteverteilungskurve zu finden sind und die Verteilungskurven einen scheinbar erhöhten Feinanteil aufzeigt.

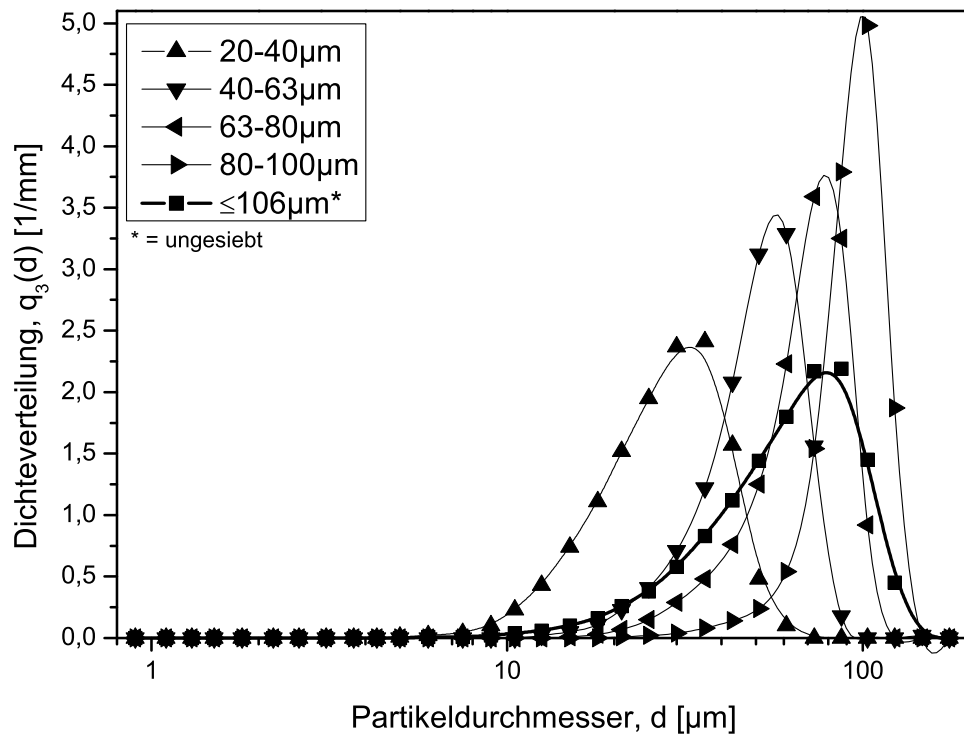
Anhand der Partikelgrößenverteilungen in Abbildung 4.1 und 4.2 ergeben sich die in Tabelle 4.3 und 4.4 aufgelisteten geometrischen Kennwerte der FeSi- und Fe_3O_4 -Partikelfraktionen aus der Laserbeugungsspektroskopie.

Tab. 4.3: Geometrische Kennwerte der FeSi-Fraktionen.

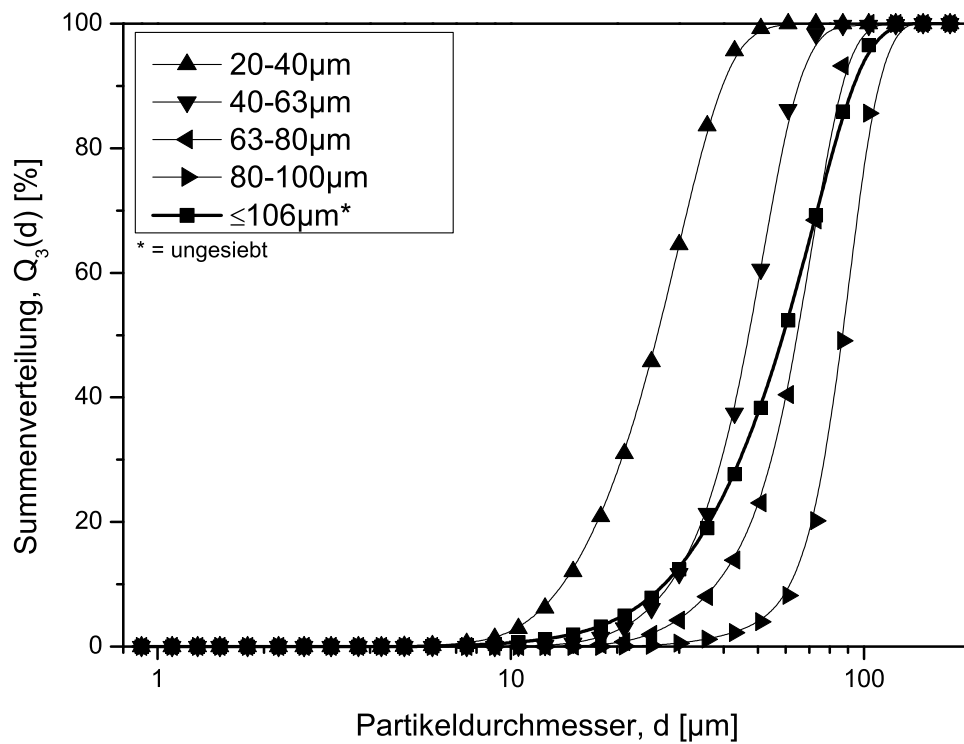
Eigenschaft	Einheit	FeSi-Fraktionen [μm]				
		20-40	40-63	63-80	80-100	≤ 106
Mittlerer Partikeldurchmesser	[μm]	26	47	65	87	58
Sauter-Durchmesser	[μm]	23	43	60	86	46
Standardabweichung	[-]	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3
Volumenspezifische Oberfläche	[m^2/cm^3]	0,26	0,14	0,10	0,07	0,13
Massenspezifische Oberfläche	[cm^2/g]	337	180	133	94	160

³HELOS, Sympatec, Clausthal-Zellerfeld

⁴QICPIC, Sympatec, Clausthal-Zellerfeld



(a)



(b)

Abb. 4.1: Darstellung der FeSi-Partikelfractionen als (a) Dichteverteilung $q_3(d)$ und (b) Summenverteilung $Q_3(d)$.

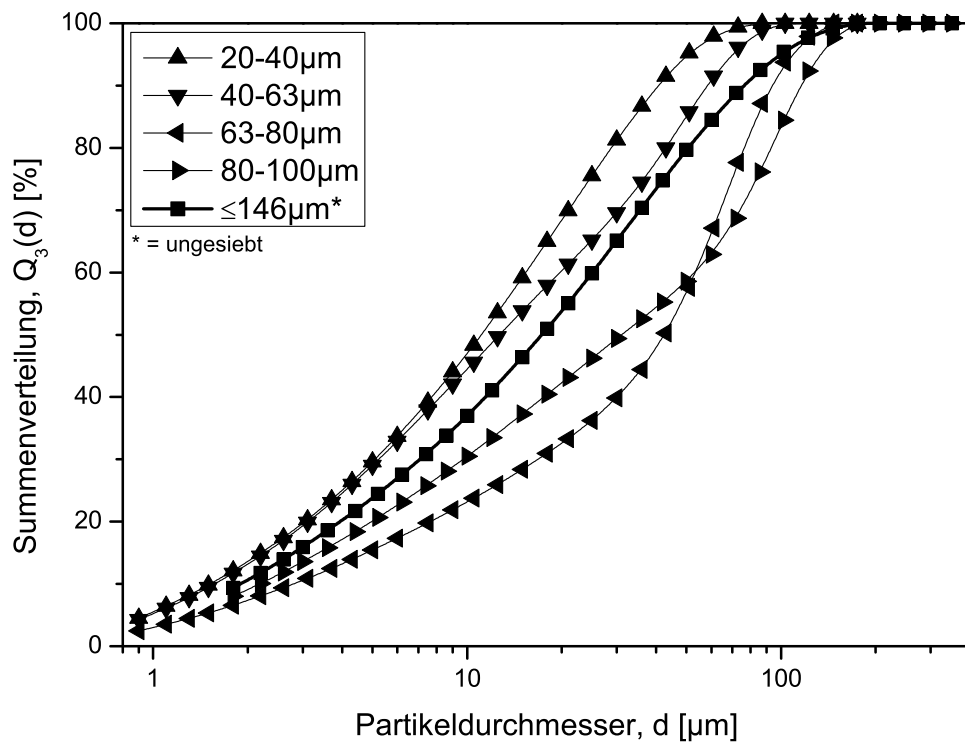
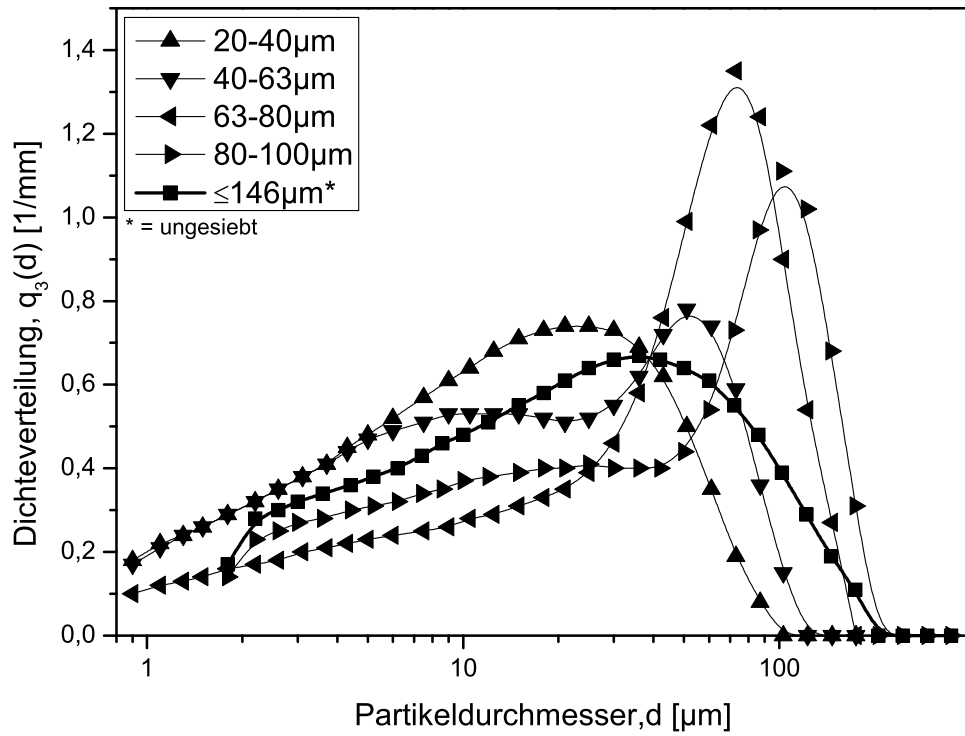


Abb. 4.2: Darstellung der Fe_3O_4 -Partikelfractionen als (a) Dichteverteilung $q_3(d)$ und (b) Summenverteilung $Q_3(d)$.

Tab. 4.4: Geometrische Kennwerte der Fe₃O₄-Fraktionen.

Eigenschaft	Einheit	Fe ₃ O ₄ -Fraktionen [μm]				
		20-40	40-63	63-80	80-100	≤ 146
Mittlerer Partikeldurchmesser	[μm]	11	13	31	43	17
Sauter-Durchmesser	[μm]	4,3	4,6	7	7,8	5,8
Standardabweichung	[-]	1,3	1,5	1,4	1,6	1,5
Volumenspezifische Oberfläche	[m^2/cm^3]	1,4	1,3	0,86	0,77	1,03
Massenspezifische Oberfläche	[cm^2/g]	2723	2586	1688	1502	2018

Dabei wird d_{50} als mittlerer Partikeldurchmesser, d_{32} als Sauter-Durchmesser und σ_{ln} als Standardabweichung sowie S_v als volumenspezifische und S_m als massenspezifische Oberfläche bezeichnet. Der Sauter-Durchmesser $d_{32} = 6/S_v$ stellt die der spezifischen Oberfläche des gesamten Partikelkollektivs entsprechende mittlere Kugelgröße dar. Die geometrischen Kennwerte der ungesiebten Fraktionen für FeSi ($d \leq 106 \mu m$) und Fe₃O₄ ($d \leq 146 \mu m$) liegen zwischen (40-63 μm) und (63-80 μm).

4.3 Additive

Zur Langzeitstabilisierung und Unterbindung des thermo-oxidativen Abbaus der Schmelze, sowie zur Zersetzungsreduktion der Thermoplaste durch Metallionen der Füllstoffe werden dem Polymer Antioxidantien, Stabilisatoren, UV-Absorber und Desaktivatoren zugesetzt. Zur Verbesserung der Fließ- und Verarbeitungseigenschaften werden Gleit-, Slip- und Trennmittel verwendet.

Die vom Hersteller⁵ empfohlenen Additivkompositionen sind in Tabelle 4.5 und 4.6 dargestellt. Die angegebene Dosiermenge in [Gew.-%] ist bezogen auf den Thermoplastanteil.

⁵Clariant Verwaltungsgesellschaft mbH, Sulzbach, Deutschland

Tab. 4.5: Additivkomposition für Polypropylen.

Additive	Handelsname	chemische Zusammensetzung	Dosierung [Gew.-%]
Stabilisator	Sandostab P-EPQ	Aryl-Diphosphonit	0,1
Co-Stabilisator	Hostanox SE 4	Pentaerythritryl-tetrakis 3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl) proprionat	0,5
Antioxidant	Hostanox O10	3,3-thio-di(propionsäurestearylester)	0,5
Gleitmittel	Licowax OP	Ester der Montansäure	0,8
Desaktivator	Hostanox OSP1	Phosphortrichlorid + Triobis (t-butylmethylphenol)	0,3
Oberflächenaktivator	Dehydat 8312	Glyzerin-Monoester-Stearat	0,5

Tab. 4.6: Additivkomposition für Polymethylmethacrylat.

Additive	Handelsname	chemische Zusammensetzung	Dosierung [Gew.-%]
Stabilisator	Sandostab P-EPQ	Aryl-Diphosphonit	0,075
Co-Stabilisator	Hostanox O3	Bis[3,3-bis-(4'-hydroxy-(3'-tert-butylphenyl)butanoicacid]-glycolester	0,075
UV-Absorber	Hostavin B-CAP	Tetra-ethly-2,2'-(1,4-phenylenedimethylidene)-bismalonate	0,4
Gleitmittel	Licowax EP	Ester der Montansäure	0,7
	Licolub WE40	Ester der Montansäure	0,7

5 Methoden

5.1 Compoundierung

Für die Compoundierung der untersuchten Materialien wurde ein Messkneteter⁶ mit der in Tabelle 5.1 gezeigten Parametrierung verwendet.

Tab. 5.1: Verwendete Compoundierparameter.

Parameter	Einheit	Polypropylen	Polymethylmethacrylat
Temperatur	$[^{\circ}C]$	200	240
Compoundierzeit	$[min]$	10	10
Drehzahl	$[min^{-1}]$	50	50
Konditionierung	–	keine	4h bei 80°C

5.2 Spritzgussverarbeitung

Die zuvor compoundierten und anschließend granulierten Compounds wurden erneut konditioniert und mittels einer vollhydraulischen Spritzgießmaschine⁷ zu Probengeometrien verarbeitet. Die verwendeten Spritzgussparameter sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

⁶PolyLab Rheomix600p, Thermo Haake GmbH, Karlsruhe, Deutschland

⁷Arburg Allrounder 220C, Arburg, Lossburg, Deutschland

Tab. 5.2: Verwendete Spritzgussparameter.

Parameter	Einheit	Polypropylen	Polymethylmethacrylat
Düsentemperatur	[°C]	200	240
Werkzeugtemperatur	[°C]	80	80
Spritzdruck	[bar]	1000-1500 ⁸	1000-1500 ⁸
Einspritzgeschwindigkeit	[m/min]	22	22
Nachdruck	[bar]	800-1200 ⁸	800-1200 ⁸
Nachdruckzeit	[s]	5	5

Des Weiteren wurden zur analytischen Nachweisführung des Einflusses der Partikel auf die Materialeigenschaften unterschiedliche Spritzgusswerkzeuge (vgl. Abb. 4.1) verwendet. Abbildung 4.1(a) zeigt Werkzeugkavitäten mit sowohl rechteckigen (30 x 10 x 3mm) als auch kreisrunden (Durchmesser: 25mm, Dicke: 1 und 2mm) Probengeometrien. In Abbildung 4.1(b) ist eine weitere kreisrunde (Durchmesser: 50mm, Dicke: 1, 2 und 3mm) Geometrie dargestellt. Das für die Untersuchungen der füllstoffabhängigen Fließweglänge verwendete Spiralwerkzeug in Abbildung 4.1(c) wurde nach ASTM D 3123 [130] gefertigt. Die mikrostrukturierte Oberfläche in Abbildung 4.1(d) mit unterschiedlichen Länge-zu-Durchmesser Verhältnissen ($L/D=0,05-2$) wurde für die Betrachtung der Abbildungsgenauigkeit hochgefüllter Thermoplaste gefertigt.

⁸bei Füllgraden $x \geq 0,6$

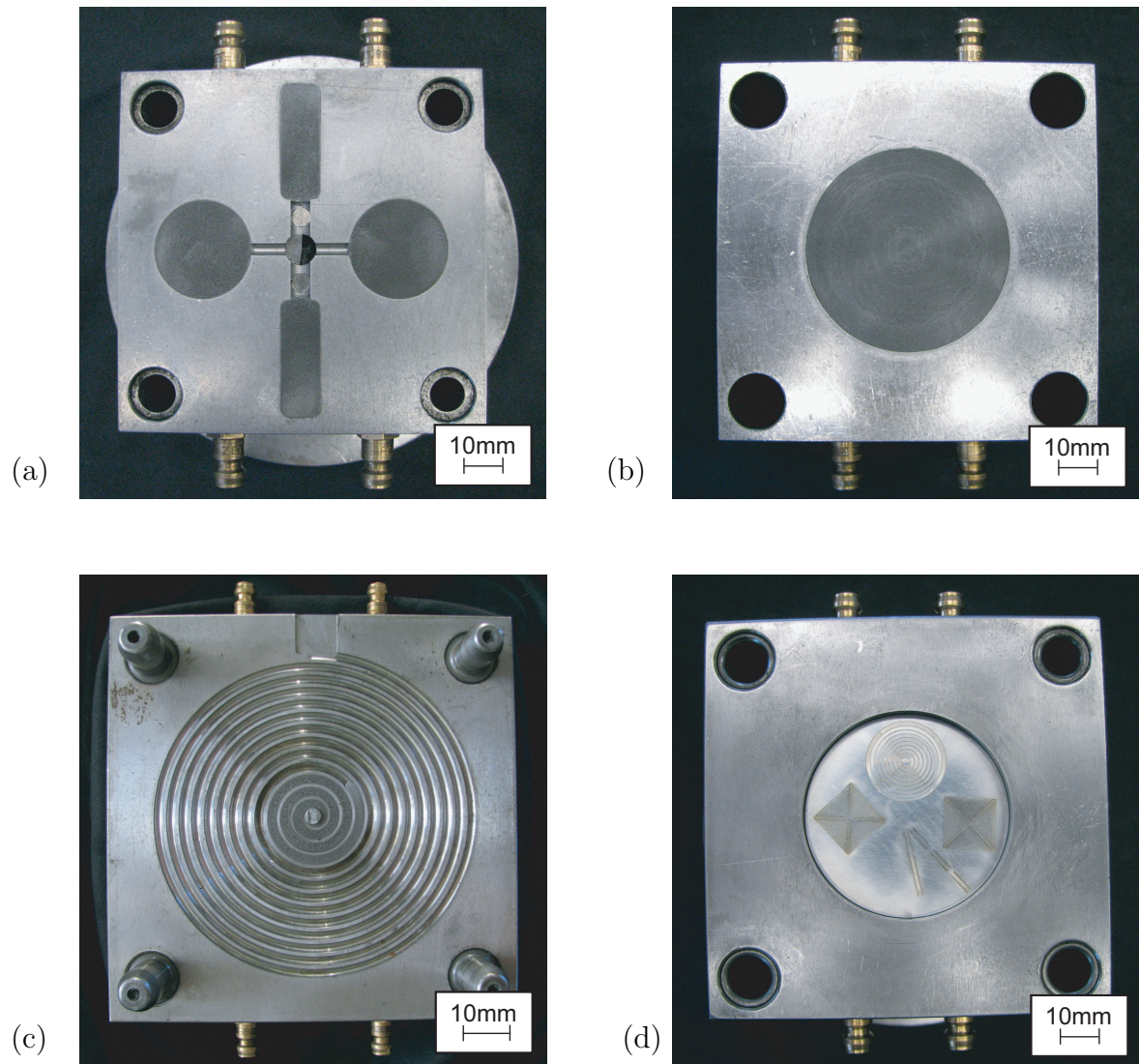


Abb. 4.1: Verwendete Spritzgusswerkzeuge zur Herstellung von Probekörpern: (a) Kreisrunde Scheibe ($\varnothing 25mm$, $d=1mm$, $2mm$); Rechteck ($35 \times 10 \times 3mm$); (b) Kreisrunde Scheibe ($\varnothing 50mm$, $d=1mm$, $2mm$, $3mm$); (c) Spirale ($\varnothing 3,2mm$, $L=2m$); (d) Mikrostruktur ($L/D=0,05-2$).

5.3 Charakterisierungsmethoden

Die mit den in Abbildung 4.1(a-d) gezeigten Spritzgusswerkzeugen hergestellten Probekörper sind in Tabelle 5.3 den jeweiligen Charakterisierungsmethoden zugeordnet.

Tab. 5.3: Zuordnung der Probekörper zu den Charakterisierungsmethoden.

Probekörper	Methode	Mess-System	Messabweichung
Abb. 4.1(a) Kreisrunde Scheibe	Rheologie	AR 1000-N TA Instruments	Auslenkung: $\pm 0,62 \mu rad$ Temperatur: $\pm 0,025^\circ C$
		Rheo 5000 CEAST	Temperatur: $\pm 0,1^\circ C$ Druck: $\pm 0,25\%$
Abb. 4.1(a) Rechteck	DMA	DMA 2980 TA Instruments	Temperatur: $\pm 2^\circ C$ Modul: $\pm 1\%$
	Hysteresemessung	nach [84]	Induktionsspannung: $\pm 0,3\%$
	REM	Cambridge Ltd. CamScan44	Auflösung: $20 kV$
	GPC	mixed A und B Polymer Lab.	Molmasse: $\pm 5\%$
Abb. 4.1(b) Kreisrunde Scheibe	TGA	TGA 2950 TA Instruments	Gewicht: $\pm 0,1\%$
	DSC	DSC 2920 TA Instruments	Temperatur: $\pm 0,1^\circ C$ Wärmestrom: $\pm 2,5\%$
	TCA	TCA 200 Netzsch	$(\rho_V > 0,005)$: $\pm 2-5\%$ $(\rho_V < 0,005)$: $\pm 5-10\%$
	Widerstands- messung	Agilent 4339B Agilent Technol.	Widerstand: $\pm 0,6\%$
Abb. 4.1(c) Spirale	Fließweglänge	ASTM D 3123 [130]	Länge: $\pm 1 mm$
Abb. 4.1(d) Mikrostruktur	Mikroskopie	VK-9700	Anzeige: $\pm 0,001 \mu m$
		Keyence	Präzision: $\pm 0,02 \mu m$

Teil III

Ergebnisse und Diskussion

6 Charakterisierung der Verarbeitungseigenschaften

6.1 Packungsdichte

Die maximale Packungsdichte von partikelgefüllten Materialien ist entscheidend von der Partikelgrößenverteilung und der Partikelform abhängig (vgl. Abschnitt 3.3). Partikel mit hoher Sphärizität und hohem Feinanteil begünstigen den Anstieg der maximalen Packungsdichte. Exemplarisch ist in Abbildung 6.1 ein sphärisch rundes FeSi- (a) und ein unregelmäßig geformtes Fe_3O_4 -Partikel (b) dargestellt.

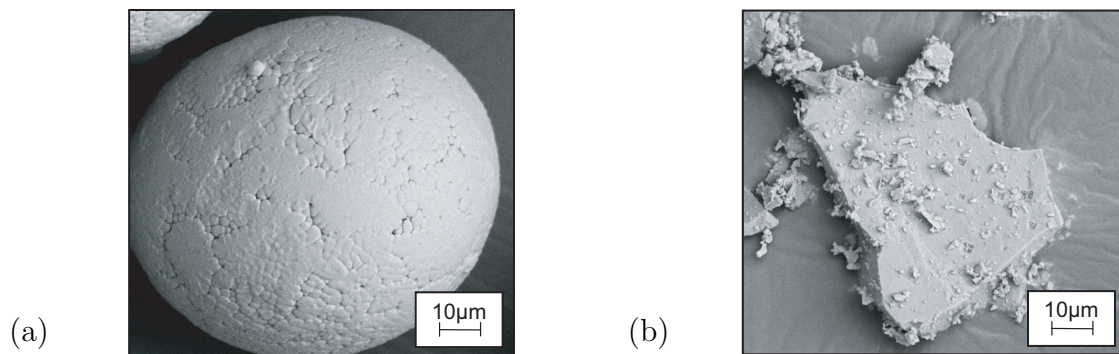


Abb. 6.1: Charakterisierung der Oberfläche und Form von (a) FeSi-Partikeln und (b) Fe_3O_4 -Partikeln. (REM: Vergrößerung: $\times 1000$)

Die Oberfläche der FeSi-Partikel zeigt Poren ähnlich einer Styropor[®]-Kugel, während die Fe_3O_4 -Partikel eine schieferartig strukturierte Oberfläche aufweisen. Der hohe Feinanteil der Fe_3O_4 -Partikel in Abbildung 6.1(b) ist auf das Abplatzen der Oberfläche durch gegenseitige Partikelreibung zurückzuführen. Daher zeigt die in Abbildung 6.2 dargestellte Summenverteilungskurve einen durch den großen Feinanteil erhöhten Startwert. Aufgrund des

eingeschränkten Größenbereichs des verwendeten Laserbeugungsfilters konnte die breite Partikelgrößenverteilung von Fe_3O_4 erst ab einem äquivalenten Partikeldurchmesser von $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=1,8\mu\text{m}$ bestimmt werden. Es ist davon auszugehen, dass eine große Anzahl der Partikel unter dieser Grenze liegt und somit nicht erfasst wurde.

Um die Abweichung der verwendeten Partikelgrößen von der optimalen Partikelgrößenverteilung zu veranschaulichen, wurden die in Abbildung 4.1 und 4.2 dargestellten kumulierten Summenverteilungen $Q_3(d)$ der nicht fraktionierten FeSi- und Fe_3O_4 -Partikel unter Verwendung der Gleichung nach *Andreasen* [79] anhand des Partikeldurchmessers d sowie zweier Anpassungsparameter (a , b) verglichen (vgl. Formel 3.14).

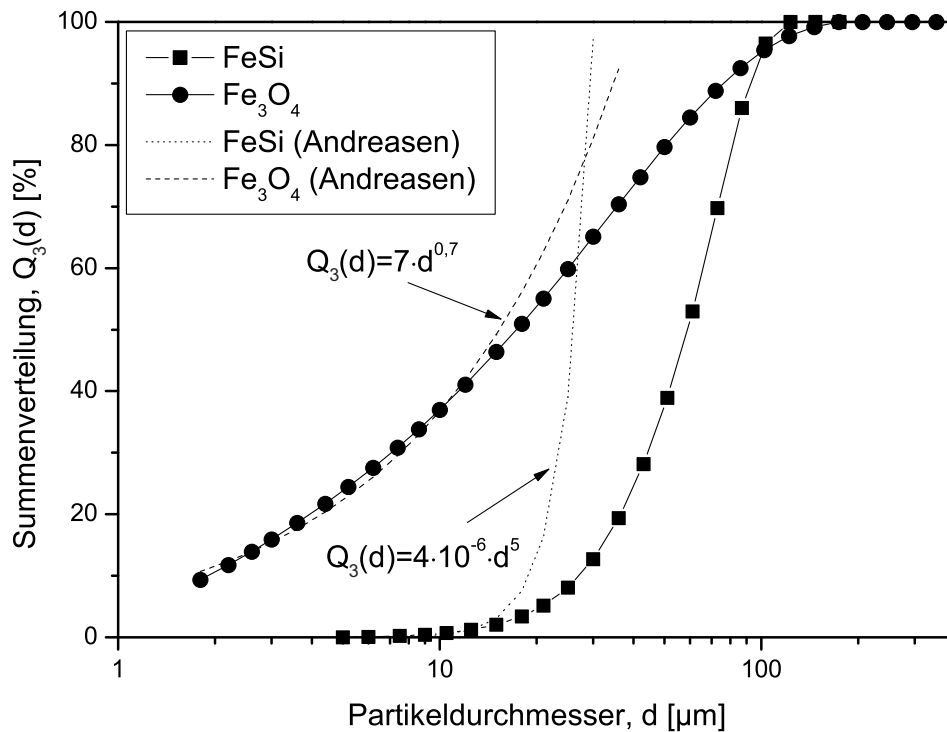


Abb. 6.2: Vergleich der nach *Andreasen* optimalen Partikelgrößenverteilung mit der vorliegenden Summenverteilung $Q_3(d)$ von FeSi- und Fe_3O_4 -Partikeln.

Abbildung 6.2 zeigt den Vergleich der realen Partikelgrößenverteilung der FeSi- und Fe_3O_4 -Partikel mit der von *Andreasen* für maximale Packungsdichte sphärischer Partikel beschriebenen optimalen Partikelgrößenverteilung.

Für kleine Partikeldurchmesser ($d_{\text{FeSi}} \leq 12,5\mu\text{m}$, $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \leq 12\mu\text{m}$) kann eine gute Übereinstimmung zwischen realer und nach *Andreasen* optimaler Partikelgrößenverteilung gezeigt

werden. Für die Partikelgrößenverteilung der Fe_3O_4 -Partikel wurde in diesem Bereich der Parameter b zu 0,7 bestimmt, was für $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \leq 12\mu\text{m}$ eine geringe Abweichung von der optimalen Partikelgrößenverteilung ($0,5 < b < 0,67$) bedeutet. Die FeSi-Partikel zeigen trotz sphärischer Partikelform aufgrund des geringen Anteils an kleinen Partikeln mit $b=5$ eine deutliche Abweichung von der optimalen Verteilung.

Die Simulationen der Partikelverteilung in einem Würfелеlement mit der Kantenlänge $500\mu\text{m}$ unter Beachtung der realen Partikelgrößenverteilung der FeSi-Partikel zeigen bei einem Partikelanteil von 20, 50 und 70Vol.-% sowie bei maximal erreichbarer Raumausfüllung (71,5Vol.-%) die in Abbildung 6.3 dargestellten Simulationsergebnisse. Die Grafiken wurden mit einer für Kugelpackungen modifizierten Version von QuteMol erstellt [131].

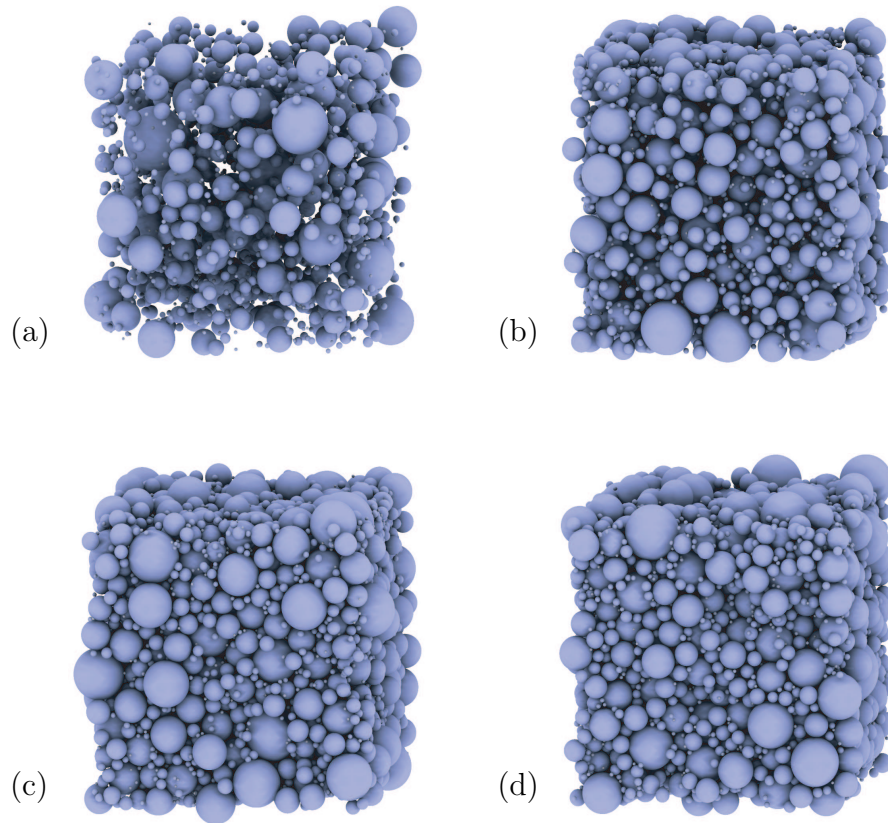


Abb. 6.3: Simulation der Raumausfüllung von Kugelpackungen mit realer Partikelgrößenverteilung ($D/d=17,6$) der FeSi-Partikel ($\leq 106\mu\text{m}$) bei einem Anteil von (a) 20Vol.-% (1804 Elemente); (b) 50Vol.-% (4509 Elemente); (c) 70Vol.-% (6312 Elemente); (d) maximaler Raumausfüllung der Simulation bei 71,5Vol.-% (6445 Elemente) [131]. (Würfelmantenlänge: $500\mu\text{m}$)

Die Ergebnisse zeigen einen abnehmenden Partikelabstand bei Erhöhung des Füllgrades. Weiterhin wird gezeigt, dass mittels Simulation ein maximaler Volumenanteil an FeSi-Partikeln von 71,5Vol.-% erzielbar ist, was einem maximalen Füllgrad von $x=0,715$ entspricht. Dies stimmt mit dem im Spritzguss maximal verarbeitbaren Füllgrad gut überein. Der simulierte Füllgrad liegt unter dem für mono-modal verteilte sphärische Partikel in hexagonaler Packung erreichbaren Füllgrad ($x=0,74$) [23]. Unter der Annahme idealer sphärischer Form der Fe_3O_4 -Partikel ergibt die Simulation eine maximale Raumausfüllung von 83,85Vol.-%. Aufgrund der irregulären Partikelform und der damit verbundenen geringen Rieselfähigkeit von Fe_3O_4 -Partikeln, ist in der Praxis jedoch mit einer deutlichen Abnahme der maximalen Raumausfüllung zu rechnen. Der maximal im Spritzguss verarbeitbare Fe_3O_4 -Füllgrad liegt im Bereich des Füllgrades für FeSi-Partikel.

6.2 Compoundherstellung

Das Einbringen von Mikropartikeln in eine Thermoplastschmelze wirkt sich, wie in Abbildung 6.4 exemplarisch für ungefüllte sowie für hochgefüllte PP- und PMMA-Schmelzen dargestellt, in einem vom Partikelfüllgrad abhängigen Anstieg im Drehmoment des verwendeten Messkneters aus.

Beim Einfüllen der Füllstoffe in die bereits mit Thermoplastschmelze gefüllte Knetkammer steigt das Drehmoment zur Zeit $t=0$ schlagartig an, wobei die Fe_3O_4 -Partikel im Vergleich zu den FeSi-Partikeln ein doppelt so hohes Ausgangsdrehmoment ($M_{0,\text{Fe}_3\text{O}_4}=28\text{Nm}$, $M_{0,\text{FeSi}}=14\text{Nm}$) hervorrufen. Verursacht wird der erhöhte Fließwiderstand durch Form und Füllgrad der Partikel und das Abkühlen der Schmelze aufgrund der bei Raumtemperatur hinzudosierten Partikel. Bei Aufgabe der Partikel liegen vor allem die schlecht rieselfähigen Fe_3O_4 -Partikel in großen Agglomeraten vor. Diese müssen durch den Compoundierprozess aufgebrochen werden, um eine homogene Mischung zu erreichen. Nach einer Compoundierzeit von etwa 5 Minuten ist die Mischung soweit homogenisiert, dass das Drehmoment M geringfügig um einen konstanten Wert $M=5\text{Nm}$ schwankt. Bei ungefülltem PP kann $M=3\text{Nm}$ angegeben werden (vgl. Abb. 6.4). Für die PMMA-Compounds wurden bei der Verarbeitungstemperatur von 240°C ähnliche Zusammenhänge gefunden, jedoch bei höheren Drehmomenten. Nach einer Compoundierzeit von ca. 5 Minuten stellt

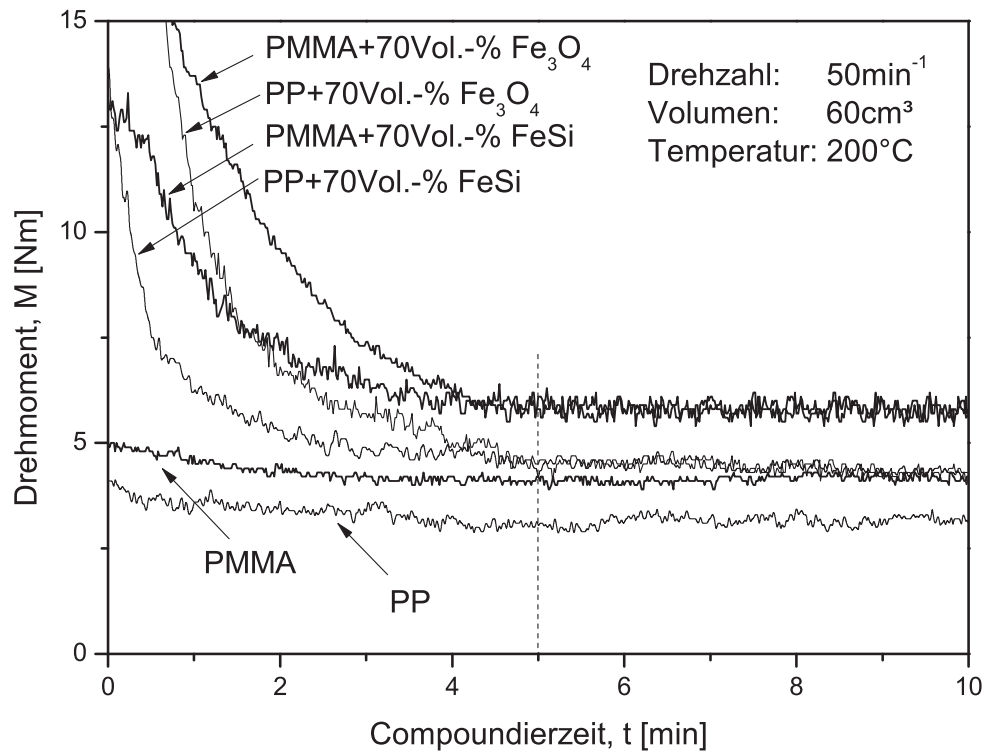


Abb. 6.4: Füllgradabhängiges Drehmoment M des Kneters im Compoundierprozess.

sich für reines PMMA der Wert $M \approx 4\text{Nm}$ ein, der bei Füllstoffzugabe auf etwa $M=6\text{Nm}$ ansteigt. Bei der Compoundierung wird das Drehmoment somit durch die Zugabe der Füllstoffe um etwa $M=2\text{Nm}$ angehoben. Der Abbildung 6.4 ist zu entnehmen, dass das Compound nach der ausgewählten Compoundierzeit von $t=10\text{min}$ gut durchmischt und für die Weiterverarbeitung im Spritzguss vorbereitet ist.

6.3 Spritzgussverarbeitung

Die zuvor compoundierten und anschließend granulierten Materialien wurden zunächst konditioniert (vgl. Tab. 4.1) und im Spritzguss mit den in Tabelle 5.2 dargestellten Parametern sowie den in Abbildung 4.1 gezeigten Spritzgusswerkzeugen zu den in Tabelle 5.3 aufgelisteten Probengeometrien verarbeitet. Der Volumenanteil wurde von $0\text{Vol.}\%$ bis maximal $70\text{Vol.}\%$ in $10\text{Vol.}\%$ -Schritten variiert, wobei die mit $70\text{Vol.}\%$ partikelgefüllten PMMA-Compounds im Spritzguss mit der verwendeten Parametrierung nicht zu

Probengeometrien verarbeitet werden konnten. Die mit fraktionierten FeSi- und Fe₃O₄-Partikel gefüllten Compounds wurden jeweils mit Füllgraden von 20 und 50Vol.-% zu Probengeometrien verarbeitet.

6.3.1 Füllgrad und Partikelverteilung

Die erzielten Füllgrade wurden mittels Thermogravimetrie (TGA), wie nachfolgend dargestellt, überprüft. Thermogravimetrische Untersuchungen basieren auf dem thermischen Zersetzungsverhalten von Materialien bzw. deren Komponenten. Die verwendeten Thermoplaste zeigen deutlich geringere Zersetzungstemperaturen als die Füllstoffpartikel, wodurch die exemplarisch für PP/FeSi-Compounds in Abbildung 6.5 dargestellten Thermogramme den Massenanteil der Füllstoffpartikel durch die vollständige Zersetzung der Thermoplaste veranschaulichen. Thermoplaste zeigen sowohl thermische als auch thermo-oxidative Zersetzungseffekte [132]. Um thermo-oxidative Zersetzungseffekte zu unterbinden, wurden die Messungen unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt.

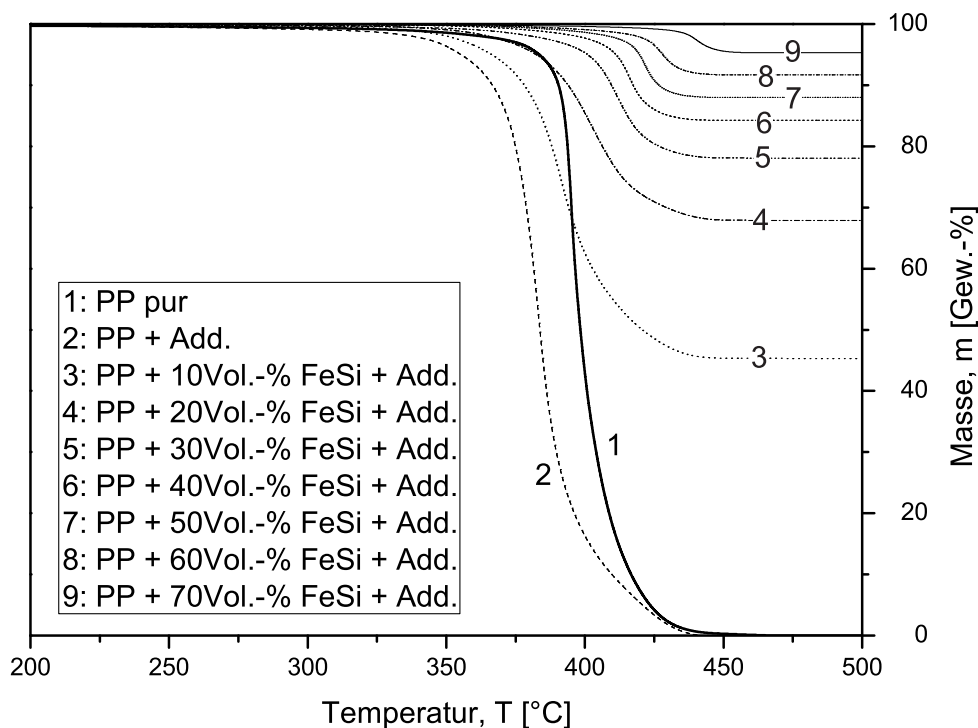


Abb. 6.5: Thermogramm von PP/FeSi-Compounds. Temperaturabhängiger Masseverlust durch Polymerabbau. (TGA: Heizrate: 10°C/min Hi-Res 5, Atmosphäre: N₂)

Die im Temperaturbereich zwischen 300°C und 450°C in Abbildung 6.5 dargestellten Masseverluste resultieren aus der Zersetzung des Polypropylens. Die bei Temperaturen größer 450°C verbleibende Masse stellt die Gewichtsprocente (*Gew.-%*) des Füllstoffs im Compound dar.

Anhand der in Formel 3.1 dargestellten Beziehungen zwischen Gewichts- und Volumenprozent, können die erzielten Füllgrade in *Vol.-%* berechnet werden. Abbildung 6.6 stellt zusammenfassend die gute Übereinstimmung der gravimetrisch dosierten und thermogravimetrisch ermittelten Gewichtsanteile über die volumetrisch definierten Volumenanteile der Füllstoffpartikel dar.

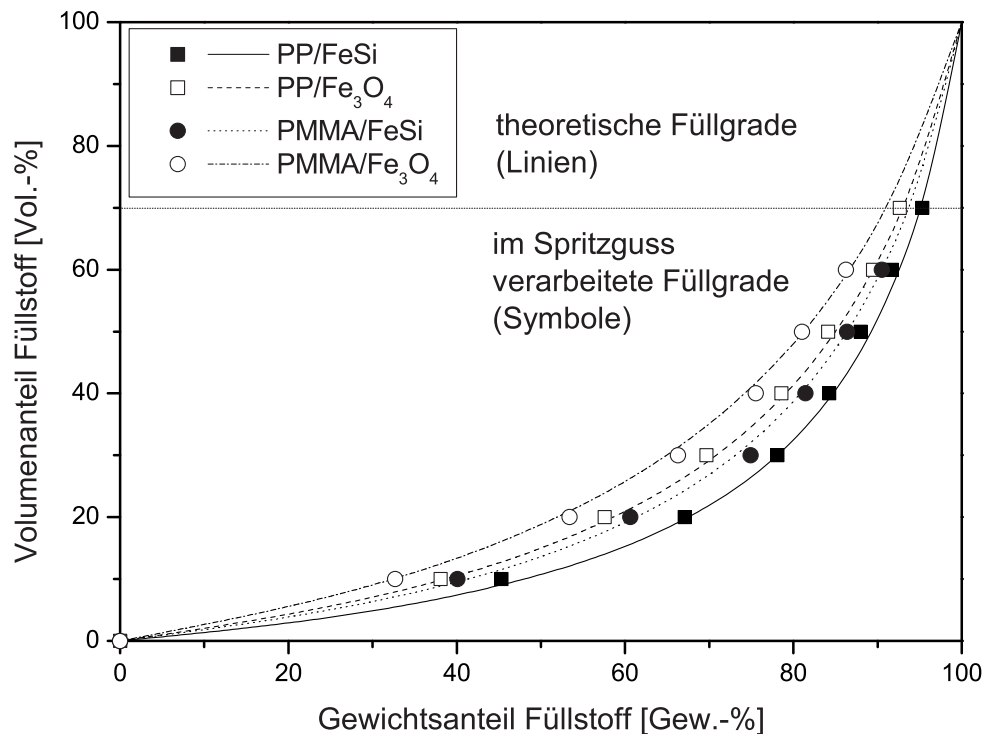


Abb. 6.6: Vergleich der nach dem Spritzguss thermogravimetrisch ermittelten Gewichtsanteile mit den definierten Volumenanteilen der Füllstoffe.

Der Vergleich zwischen den theoretisch berechneten und den im Spritzguss verarbeiteten Füllgraden zeigt lediglich geringe Abweichungen, so dass die definierten Füllgrade mit ausreichender Genauigkeit eingestellt werden konnten. Neben dem Füllgrad ist die homogene Verteilung der Partikel im Compound für die charakteristischen Materialeigenschaften von großer Bedeutung.

Die in der Polymermatrix vorliegende Verteilung der Füllstoffpartikel wurde unter Verwendung der Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) verifiziert und ist für PP/FeSi-Compounds bei unterschiedlichen Füllgraden in Abbildung 6.7 dargestellt.

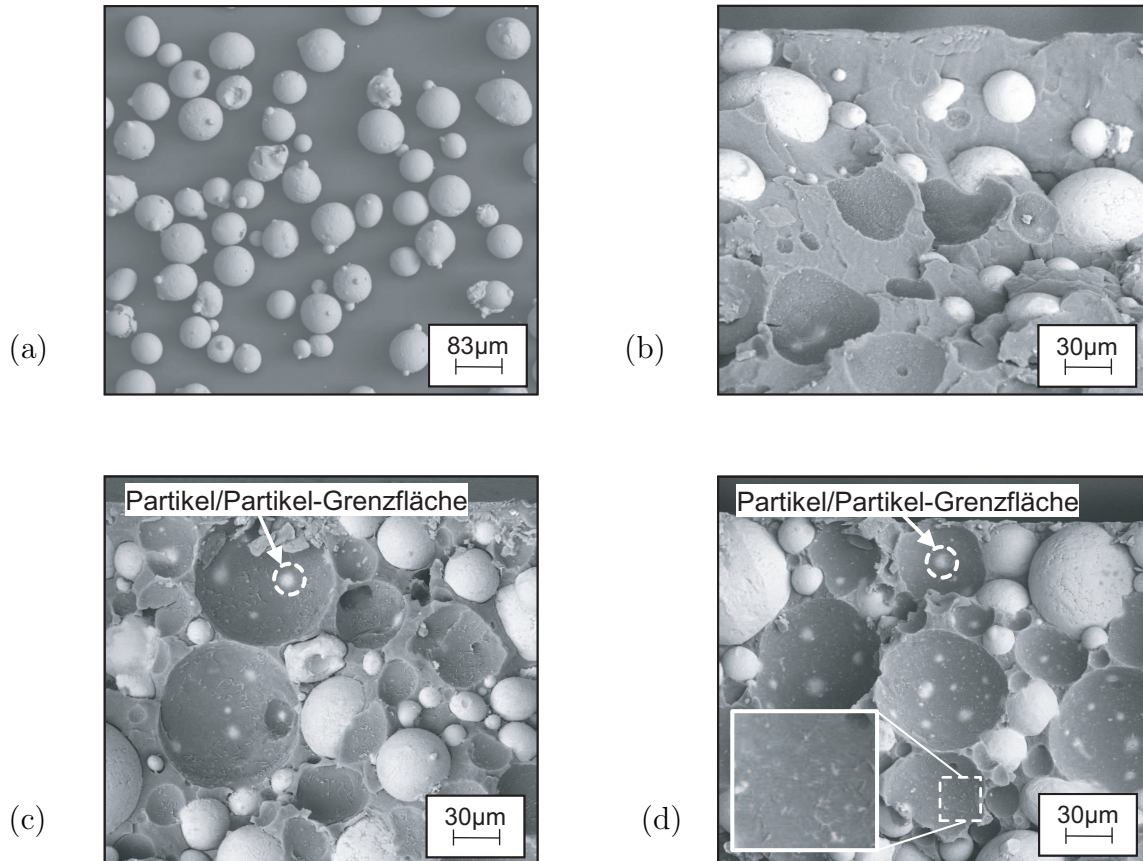


Abb. 6.7: REM-Aufnahmen von (a) ungesiebten FeSi-Partikeln; sowie der Bruchbilder von Formteilen aus (b) PP+20Vol.-%FeSi; (c) PP+50Vol.-%FeSi; (d) PP+70Vol.-%FeSi. (REM: Vergrößerung: (a) x100, (b-d) x300)

Die sphärischen FeSi-Partikel in Abbildung 6.7(a) zeigen konkave und konvexe Oberflächenstrukturen, die aus der Partikelherstellung mittels Gasverdüsung herrühren. Die Bruchbilder in den Abbildungen 6.7(b-d) veranschaulichen die homogene Verteilung der zum Teil aus der PP-Matrix heraus gebrochenen Partikel. Die dadurch sichtbaren Abdrücke in der Thermoplastmatrix weisen die in Abbildung 6.7(c-d) gekennzeichneten hellen Stellen auf, die Grenzflächen zwischen den aus der Matrix heraus getrennten Partikeln und den benachbarten Partikeln zeigen. Es ist jedoch nicht ersichtlich, ob die Partikel/Partikel-Grenzflächen durch eine dünne Polymerschicht isoliert sind. Bei gerin-

gen Füllgraden, wie z.B. für 20Vol.-% in Abbildung 6.7(b), konnten keine Grenzflächen detektiert werden. Mit steigendem Füllgrad nimmt die Anzahl der Grenzflächen und damit die Wahrscheinlichkeit der Partikelkontakte zu. Nähern sich die Partikel bis zum gegenseitigen Kontakt an, so können sich leitende Bahnen im Compound ausbilden, wodurch die in Abschnitt 3.1 erläuterten Mechanismen der elektrischen *Perkolation* auftreten.

Die Oberfläche der Partikelabdrücke zeigt fadenförmige Strukturen (vgl. Vergrößerung in Abb. 6.7(d)), die auf die strukturierte Oberfläche der FeSi-Partikel zurückzuführen sind (vgl. Abb. 6.1(a)). Demnach hat die Thermoplastschmelze die Partikeloberfläche nahezu konturgetreu abgebildet, wodurch eine gute Thermoplast/Partikel-Adhäsion gewährleistet wird. Für PMMA/FeSi ist ein ähnliches Bruchbild zu sehen, jedoch ohne die bei PP detektierten fadenförmigen Strukturen an der Oberfläche der Partikelabdrücke.

Abbildung 6.8 zeigt die Fe_3O_4 -Partikel (a) eingebettet in die PMMA-Matrix (b). Aufgrund der unregelmäßigen Partikelform unterscheidet sich das Bruchbild von dem mit FeSi-Partikeln. Die stark zerklüftete Bruchfläche deutet darauf hin, dass Fehlstellen, wie Lufteinschlüsse und Agglomerate im Material nicht auszuschließen sind. Andererseits kann durch die irreguläre Partikelform der Fe_3O_4 -Partikel eine hohe mechanische Verzahnung mit der Thermoplastmatrix angenommen werden.

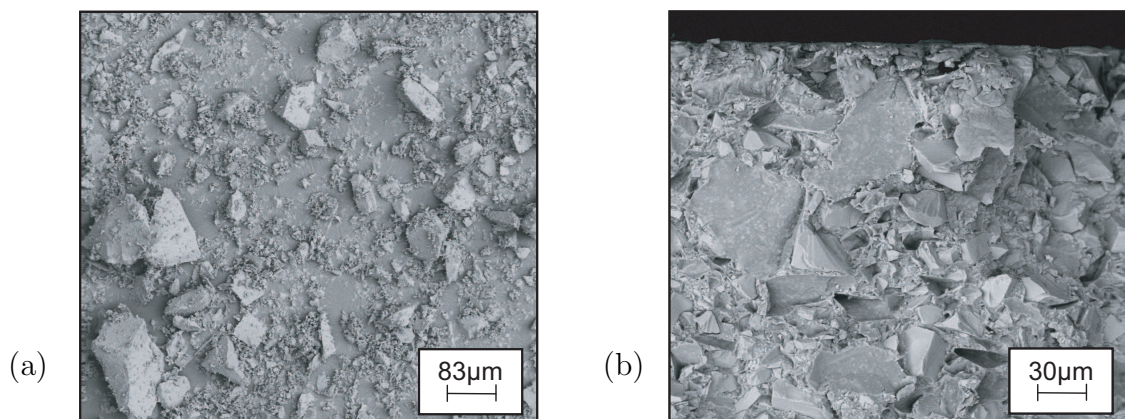


Abb. 6.8: REM-Aufnahmen von (a) ungesiebtten Fe_3O_4 -Partikeln, sowie des Bruchbildes von (b) PMMA+60Vol.-% Fe_3O_4 . (REM: Vergrößerung: (a) x100, (b) x300)

Die Thermoplast/Partikel-Anbindung ist neben der Partikelform auch von den Thermoplasteigenschaften abhängig. Das niedrigviskose PP besitzt eine höhere Fließfähigkeit als PMMA (vgl. Schmelzeindex in Tab. 4.1), woraus verbesserte Abbildungseigenschaften

resultieren. Dies zeigt sich besonders deutlich in den fadenförmig strukturierten Partikelabdrücken bei den PP/FeSi-Compounds in Abbildung 6.7.

Die zuvor getroffenen Aussagen können anhand der in Abbildung 6.9 dargestellten Schliffbilder bestätigt werden. Während die Partikel in der PP-Matrix homogen verteilt sind, ist bei den PMMA-Compounds mit vergleichbarem Füllgrad eine erhöhte Anzahl an Partikelkontakten besonders deutlich bei den FeSi-Partikeln zu erkennen. In Abbildung 6.9(a) sind die FeSi-Partikel vermehrt durch eine dünne PP-Schicht abgegrenzt, die zu gegenseitiger Isolation der Partikel führt. Die Schliffbilder zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit eines gegenseitigen Kontaktes der FeSi-Partikel mit abnehmender Fließfähigkeit des Matrixmaterials zunimmt. Diese Aussage beschränkt sich jedoch lediglich auf die zweidimensionale Ebene, wodurch der in Abbildung 6.9(b) dargestellte Partikelkontakt in Abbildung 6.9(a, c und d) nicht ausgeschlossen werden kann. Bei den Fe_3O_4 -Partikeln in Abbildung 6.9(c-d) ist kein deutlicher Unterschied in der Partikelverteilung zu erkennen.

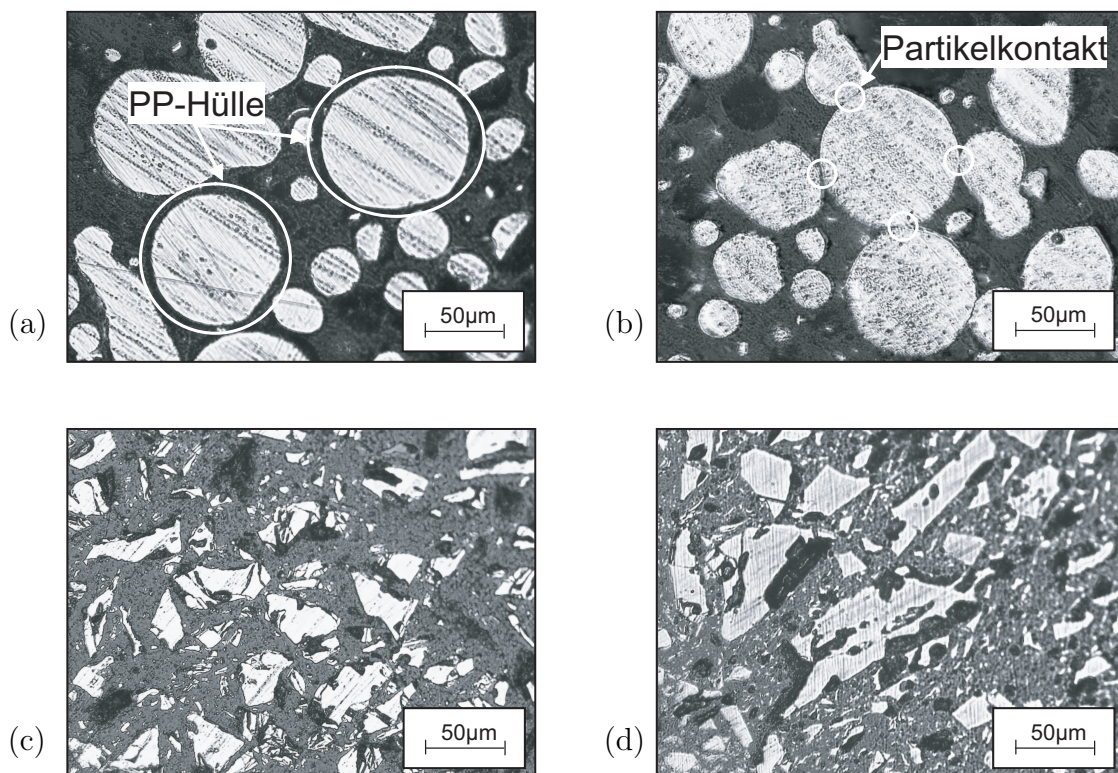


Abb. 6.9: Schliffbilder von (a) PP+70Vol.-%FeSi und (b) PMMA+70Vol.-%FeSi sowie (c) PP+60Vol.-% Fe_3O_4 und (d) PMMA+60Vol.-% Fe_3O_4 . (Mikroskopie: Vergrößerung: x200)

6.3.2 Charakteristische Fließweglänge

Der Einfluss der Füllstoffpartikel auf das Fließverhalten der ungefüllten und gefüllten Thermoplastschmelzen ist direkt im Spritzguss unter Verwendung des in Abbildung 4.1(c) dargestellten Spiralwerkzeugs charakterisierbar. Von besonderem Interesse sind sowohl die Einflüsse der Thermoplast- und Füllstoffeigenschaften als auch der gewählten Spritzgussparameter. Daher wurden die Compounds mit den in Tabelle 5.2 gezeigten Parametern bei fünf Druckstufen (500, 1000, 1500, 2000, 2500bar) verarbeitet. Wie zu erwarten, führte eine Erhöhung des Einspritzdrucks zu längeren Fließwegen der Compoundschmelzen. Zur Ermittlung des Partikeleinflusses wurde nachfolgend der Einspritzdruck mit $p=1000\text{bar}$ konstant gehalten. Die Änderung der Fließweglänge in Abhängigkeit vom Thermoplastmaterial und Partikelfüllgrad ist in Abbildung 6.10 für ungefüllte und mit FeSi- und Fe_3O_4 -Partikeln gefüllte PP- bzw. PMMA-Compounds dargestellt.

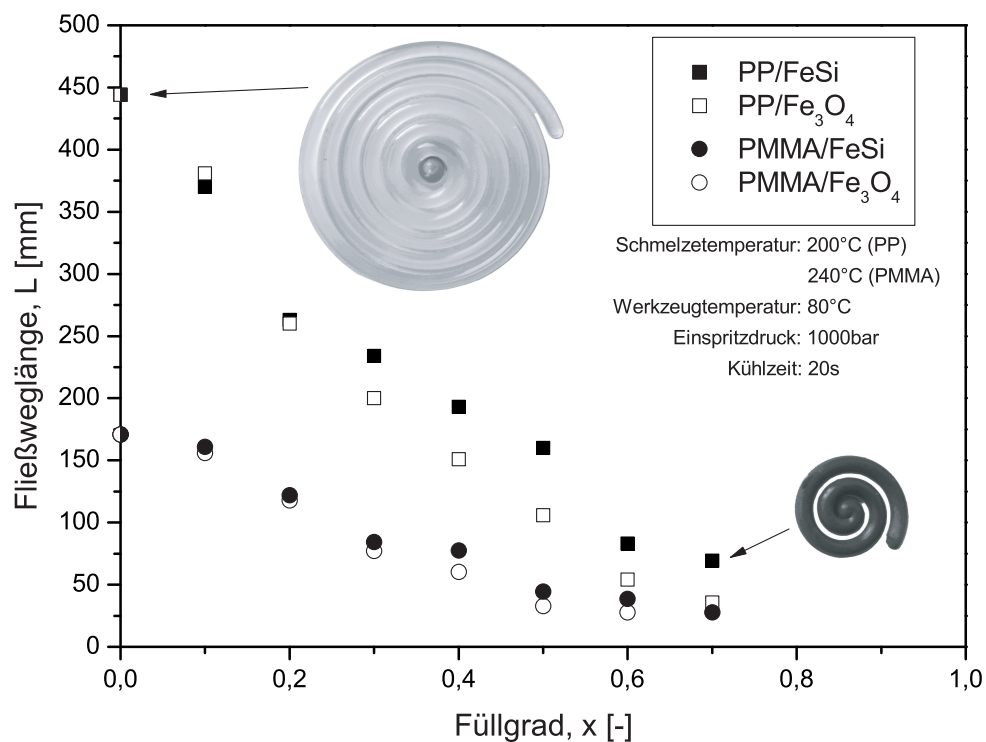


Abb. 6.10: Einfluss von Füllgrad x auf die charakteristische Fließweglänge L von FeSi- und Fe_3O_4 -gefüllten PP- und PMMA-Compoundschmelzen.

PMMA zeigt - sowohl ungefüllt als auch partikelgefüllt - im Vergleich zu PP bei gleichem Füllgrad geringere Fließweglängen. Dies ist auf den geringeren Schmelzeindex von

PMMA (MFI=8g/10min) im Vergleich zu PP (MFI=52g/10min) zurückzuführen. Die Fließweglänge von PP und PMMA nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt stetig ab. Im Vergleich zur ungefüllten Thermoplastschmelze wird die Fließfähigkeit durch die Zugabe von 70Vol.-% sphärischer FeSi-Partikeln auf etwa (1/6) herabgesetzt. Bei unregelmäßig geformten Fe₃O₄-Partikeln verkürzt sich der Fließweg auf ca. (1/12) der Ausgangslänge. Bei Füllgraden $x \geq 0,4$ zeigen FeSi-gefüllte Compoundschmelzen längere Fließwege als die Fe₃O₄-gefüllten Pendants. Das Fließverhalten der gefüllten Thermoplastschmelze wird demnach deutlich von Füllgrad und Partikelform beeinflusst.

Je höher der Füllgrad und je unregelmäßiger die Partikelform ist, desto mehr Widerstand wird der Schmelze beim Fließen entgegengebracht, wodurch die Fließgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt wird. Unregelmäßig geformte Partikel können sich im laminaren Strömungsfeld ausrichten und so den Fließwiderstand verringern. Bei höheren Füllgraden sind die Partikel/Partikel-Wechselwirkungen so stark, dass eine Ausrichtung kaum möglich ist. Es zeigt sich in Abbildung 6.10 ein deutlicher Einfluss der Partikelgeometrie auf die Fließweglänge bei Füllgraden $x \geq 0,3$. Irregulär geformte Partikel beeinflussen im Vergleich zu sphärischen Partikeln die Fließfähigkeit von Thermoplastschmelzen ab Füllgraden, bei denen vermehrt Partikel/Partikel-Wechselwirkungen auftreten, in stärkerem Maße.

Die Auswirkungen unterschiedlicher Siebfractionen auf das Fließverhalten sind anhand der verwendeten prozessnahen Charakterisierungsmethode aufgrund nicht definierter Störfaktoren (Umgebungstemperatur, Luftfeuchte, Prozessabweichungen usw.) nicht eindeutig verifizierbar.

6.3.3 Abbildungsgenauigkeit

Der Einfluss der Fließfähigkeit partikelgefüllter Thermoplastschmelzen auf die Abbildungsgenauigkeit im Spritzgussprozess ist vor allem bei mikrostrukturierten Oberflächen von großer Bedeutung. Die industriellen Anwendungen partikelgefüllter Thermoplaste für hochpräzise Bauteile ist ein aktuelles Themengebiet, bei dem vor allem die Abbildung von Mikrostrukturen eine entscheidende Rolle spielt. Daher ist es von großem Interesse, wie präzise Mikrostrukturen durch hochgefüllte Thermoplaste abgeformt werden können.

Zur Nachweisführung der Abbildungsgenauigkeit wurde mittels des in Abbildung 4.1(d) dargestellten mikrostrukturierten Spritzgusswerkzeuges die in Abbildung 6.11 gezeigte Mikrostruktur im Spritzgussverfahren abgeformt.

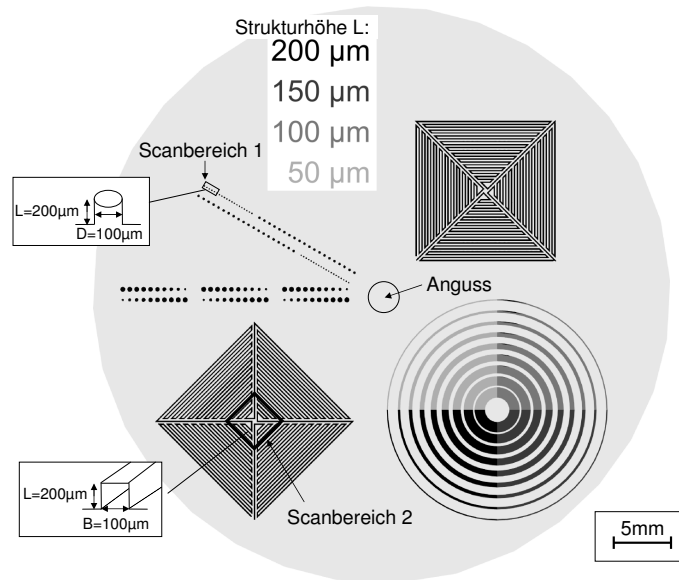


Abb. 6.11: Schematische Darstellung der mikrostrukturierten Oberfläche eines im Spritzguss abgeformten Bauteils mit Angabe der in Graustufen veranschaulichten Strukturhöhe L in $[\mu m]$.

Bei hohem Aspektverhältnis (L/D -Verhältnis) der Mikrostrukturen beeinflussen die Partikel, aber auch die Fließfähigkeit der Thermoplaste, die Abbildungsgenauigkeit deutlich. Dies soll anhand von Laserscan-Aufnahmen von fünf der kleinsten mittels Spritzguss abgebildeten zylindrischen Strukturen (vgl. Scanbereich 1 in Abb. 6.11) mit einem Länge-zu-Durchmesser Verhältnis von $(L=200\mu m/D=100\mu m)=2$, die zudem vom mittigen Anguss am weitesten entfernt sind, dargestellt werden.

Die Ergebnisse in Tabelle 6.1 zeigen sowohl einen Einfluss der Füllstoffpartikel, als auch der Polymermatrix auf die Abbildungsgenauigkeit von Mikrostrukturen. Während PP alle geforderten Strukturen vollständig ausfüllt, ist eine Abnahme der Strukturhöhe bei den gefüllten Compounds mit wachsendem Abstand vom Anguss zu beobachten. Dabei ist eine geringfügig höhere Fließfähigkeit von FeSi-gefülltem PP bei einer Entfernung von $17,25mm$ vom Anguss zu erkennen. Die Fließfähigkeit von PMMA ist bereits im ungefüllten Zustand derart gering, dass die geforderte Struktur zu maximal 40 Prozent über

Tab. 6.1: Abbildungsgenauigkeit der in Abb. 6.11 markierten Mikrostrukturen (Scanbereich 1) mit einem Aspektverhältnis von $(L=200\mu m/D=100\mu m)=2$. Darstellung der mit Material ausgefüllten Strukturhöhe L in $[\mu m]$.

Material	Entfernung vom Anguss [mm]				
	17,0	17,25	17,5	17,75	18,0
PP pur	200	200	200	200	200
PP+50Vol.-%FeSi	200	200	160	110	70
PP+50Vol.-%Fe ₃ O ₄	200	180	160	110	70
PMMA pur	80	80	80	80	60

den gesamten Scanbereich ausgefüllt werden kann. Mit 50Vol.-% partikelgefüllte PMMA-Compoundschmelzen zeigen im betrachteten Scanbereich bei den gewählten Bedingungen nahezu keine Strukturausfüllung und wurden daher nicht in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Die weiteren in Abbildung 6.11 dargestellten Strukturen konnten teilweise mit hoher Genauigkeit im Spritzguss abgebildet werden. Dies soll anhand von Mäanderstrukturen mit rechteckigem Querschnitt (vgl. Scanbereich 2 in Abb. 6.11) gezeigt werden. Die vorgegebenen Mikrostrukturen mit rechteckigem Querschnitt $(L=200\mu m/B=100\mu m)=2$ konnten selbst vom gefüllten Compound nahezu vollständig ausgefüllt werden. Besonders bei FeSi-gefülltem PP sind jedoch in Abbildung 6.12(e) Bereiche zu erkennen, in denen die Partikel an der Strukturoberfläche nicht vollständig von PP umhüllt sind. Dies ist auf Entmischungen zurückzuführen die sich aufgrund des Größenverhältnisses von Partikeldurchmesser ($d \leq 106\mu m$) zur Strukturbreite ($B=100\mu m$) ergeben. Weiterhin ist nicht auszuschließen, dass sich ein Teil der Thermoplastschicht bei der Entformung von der abgeformten Struktur löst. Bei Fe₃O₄-gefülltem PP in Abbildung 6.12(f) ist die Strukturoberfläche nahezu vollständig abgebildet. Die plättchenförmige Oberfläche und der hohe Feinanteil begünstigen die Abbildungsgenauigkeit von Fe₃O₄-gefüllten Compounds.

Die bei PMMA (vgl. Abb. 6.12(b)) zu erkennenden hellen „Spots“ resultieren aus der fräsenden Bearbeitung des Spritzgusswerkzeuges, bei der der Fräser beim Bearbeiten der Strukturecken durch starke Schwingungen tiefe Riefen in das Werkzeug eingebracht hat, die vom PMMA abgebildet, und durch Reflektionseffekte verstärkt wurden.

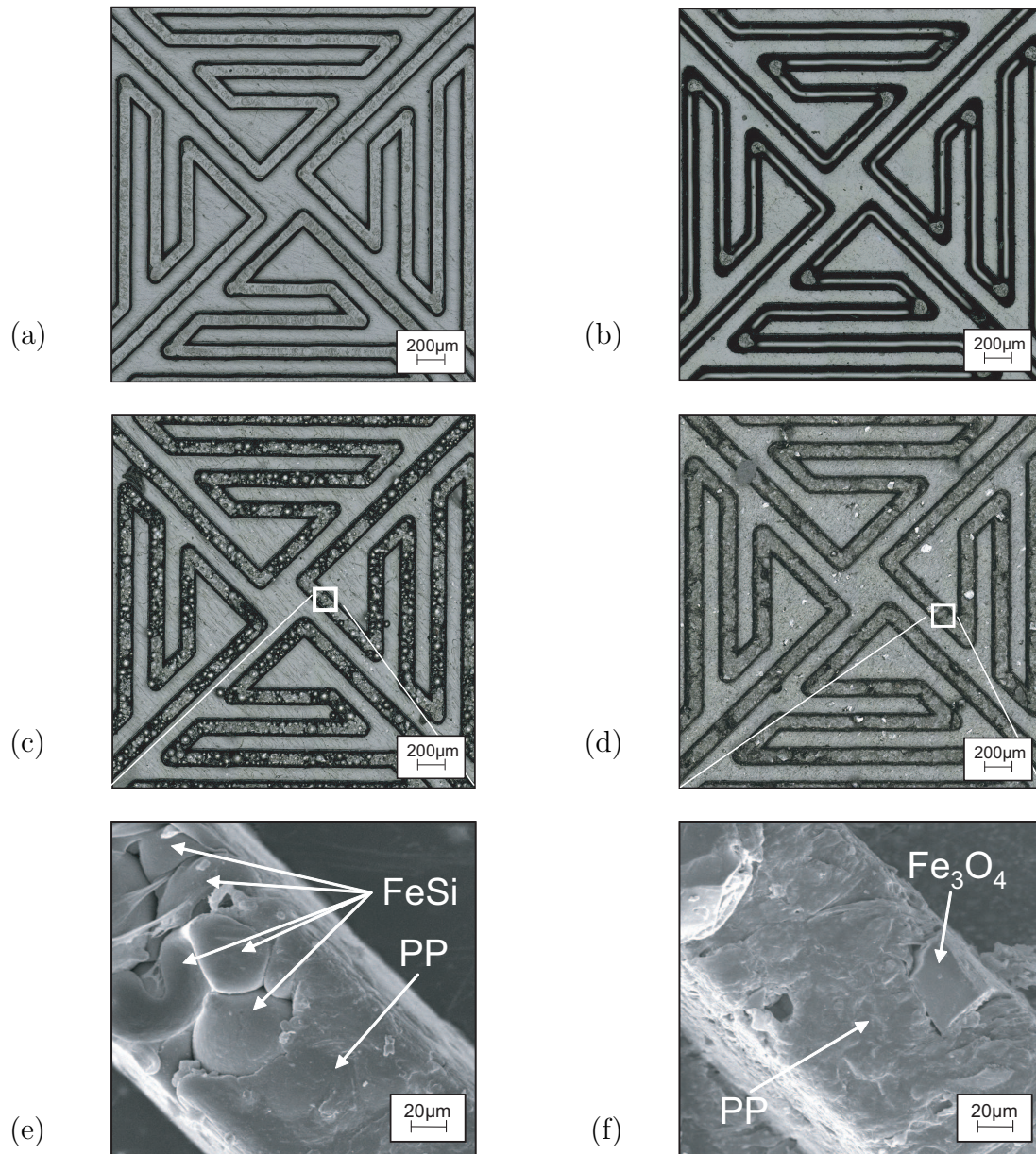


Abb. 6.12: Laserscan-Mikroskopie und REM-Aufnahmen der in Abb. 6.11 markierten Mikro-Mäanderstruktur (Scanbereich 2) verschiedener Materialkombinationen: (a) PP; (b) PMMA ; (c, e) PP+50Vol.-%FeSi ; (d, f) PP+50Vol.-%Fe₃O₄. (Querschnitt: Breite: 100µm, Höhe: 200µm)

Die erzielten Ergebnisse verdeutlichen die Abhängigkeit der Abbildungsgenauigkeit sowohl vom Aspektverhältnis zwischen Partikel- und Strukturabmessungen als auch von der Fließfähigkeit der Thermoplastschmelze sowie Füllgrad und Geometrie der verwendeten Partikel.

7 Diskussion des Materialverhaltens

7.1 Rheologie partikelgefüllter Thermoplastschmelzen

7.1.1 Füllgradabhängiges Fließverhalten

Aus den vorangegangenen Betrachtungen des Verarbeitungsverhaltens partikelgefüllter Compounds zeigt sich, dass das Fließverhalten der Compoundschmelze einen großen Einfluss auf die exakte Abbildung der geforderten Geometrien im Spritzguss hat.

Scherratenabhängige Fließprozesse können, wie in Abbildung E.1 dargestellt, anhand rheologischer Messmethoden beschrieben werden. Die umfassende Charakterisierung des Fließverhaltens partikelgefüllter Compoundschmelzen erfordert die Betrachtung des viskosen Materialverhaltens über einen weiten Scherratenbereich ($\dot{\gamma}$) mittels Rotations- und Hochdruckkapillar-Rheometer (HKR). Aufgrund der dynamischen Beanspruchungen kann durch die Oszillationsrheometrie sowohl das viskose, als auch das elastische Strukturverhalten in Abhängigkeit von der Winkelfrequenz ω beschrieben werden.

Die Fließkurven gefüllter PP/FeSi-Compoundschmelzen in Abbildung 7.1 beschreiben die Viskositätssteigerung durch Füllstoffzugabe. Sie zeigen für Füllgrade $x \leq 0,3$ eine gute Übereinstimmung der Scherviskosität $\eta(\dot{\gamma})$ und komplexen Viskosität $|\eta^*(\omega)|$ im Überschneidungsbereich von scherraten- und winkelfrequenzabhängigen Messungen. Die Abweichungen zwischen $\eta(\dot{\gamma})$ und $|\eta^*(\omega)|$ für Füllgrade $x > 0,3$ ergeben sich aus Partikel/Partikel-Wechselwirkungen, die bei hohen Füllgraden auftreten und durch die Messmethoden unterschiedlich erfasst werden [23]. Daher kann für PP/FeSi-Schmelzen bis zu einem Füllgrad $x = 0,3$ die *Cox-Merz*-Beziehung (vgl. Formel 1.26) angewandt, und das rheologische Materialverhalten über einen weiten Scherraten- bzw. Winkelfrequenzbereich mittels Rotations-, Oszillations- und Hochdruckkapillar-Rheometrie dargestellt werden.

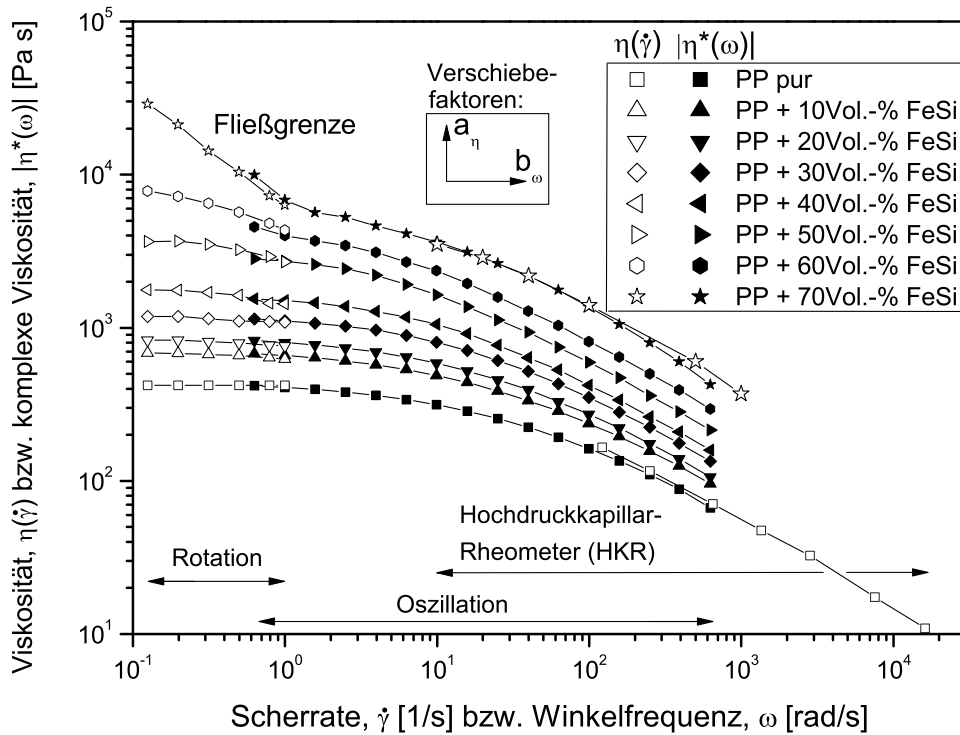


Abb. 7.1: Scherratenabhängige Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ und winkelfrequenzabhängige komplexe Viskosität $|\eta^*(\omega)|$ von PP/FeSi-Compoundschmelzen. (Temperatur: 200°C , Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm , Abstand: 1mm ; HKR: Düsendurchmesser: 1mm , Düsenlänge: 10mm)

Die in die Thermoplastmatrix eingebrachten Partikel führen, wie in Abbildung 7.1 exemplarisch für PP/FeSi gezeigt, im dargestellten Scherraten- und Winkelfrequenzbereich bei makroskopischer Betrachtung zur Viskositätserhöhung der Compoundschmelze. Speziell bei sehr kleinen Scherraten ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) und mittleren bis hohen Füllgraden ($x \geq 0,4$) sind die Einflüsse der Partikel besonders deutlich an der Ausbildung einer Fließgrenze zu erkennen. Die Partikel/Partikel- und Thermoplast/Partikel-Wechselwirkungen hemmen bei geringen Scherraten das Fließen des Materials. Dieses Verhalten entspricht dem von *Bingham*-Körpern. Nach Überschreiten der Fließgrenze verhält sich die hochgefüllte Compoundschmelze bei mittleren bis hohen Scherraten ähnlich den niedriger gefüllten Schmelzen, jedoch bei höheren Viskositätswerten. Die Viskositätserhöhung erfolgt durch die schubspannungsäquivalente Schergeschwindigkeitserhöhung, die die Schmelze aufgrund der Verringerung des Schervolumens durch die Partikel erfährt (vgl. Abb. 3.6).

Die starren Partikel verringern das Schervolumen, da sie selbst nicht gesichert werden, so dass die Viskosität durch die resultierende Schergeschwindigkeitsüberhöhung im Vergleich zur ungefüllten Schmelze ansteigt.

Die Verschiebung der Viskosität durch Füllstoffe wird in der Literatur durch den Schergeschwindigkeitsüberhöhungsfaktor k (vgl. Formel 3.17 und Abb. 3.7) idealisiert beschrieben. Die Möglichkeit, dass die Viskositäts-erhöhung durch Füllstoffzugabe anhand eines einzelnen Faktors beschrieben werden kann, liegt bei den betrachteten Compoundschmelzen infolge der Komplexität der Materialwechselwirkungen nicht vor, so dass eine differenzierte Betrachtung der Viskositäts- und Winkelfrequenzanpassung notwendig ist.

Die Verschiebung der füllgradabhängigen Viskositäten resultiert in den jeweiligen Masterkurven für PP- und PMMA-Compoundschmelzen, die in Abbildung 7.2 dargestellt sind.

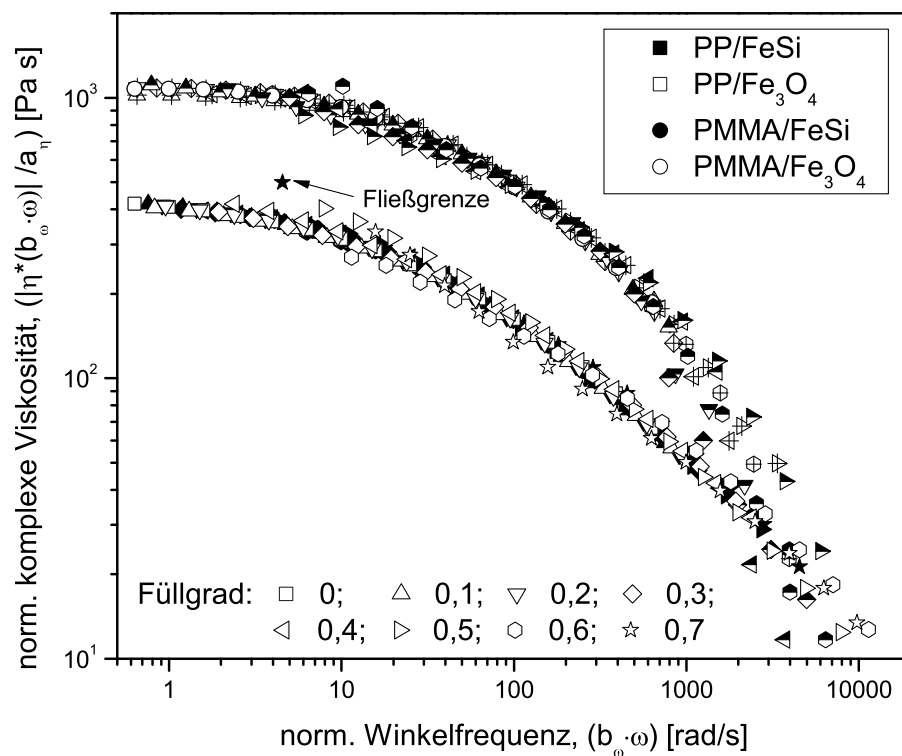


Abb. 7.2: Masterkurven der mit FeSi- und Fe₃O₄-Partikeln gefüllten PP- und PMMA-Compoundschmelzen. (Temperatur: 200°C, Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand: 1mm)

Die abgebildeten Masterkurven zeigen eine gute Übereinstimmung der normierten komplexen Viskosität. Die zugehörigen Verschiebefaktoren der komplexen Viskosität (a_η) und der Winkelfrequenz (b_ω) sind in Abbildung 7.3 wiedergegeben.

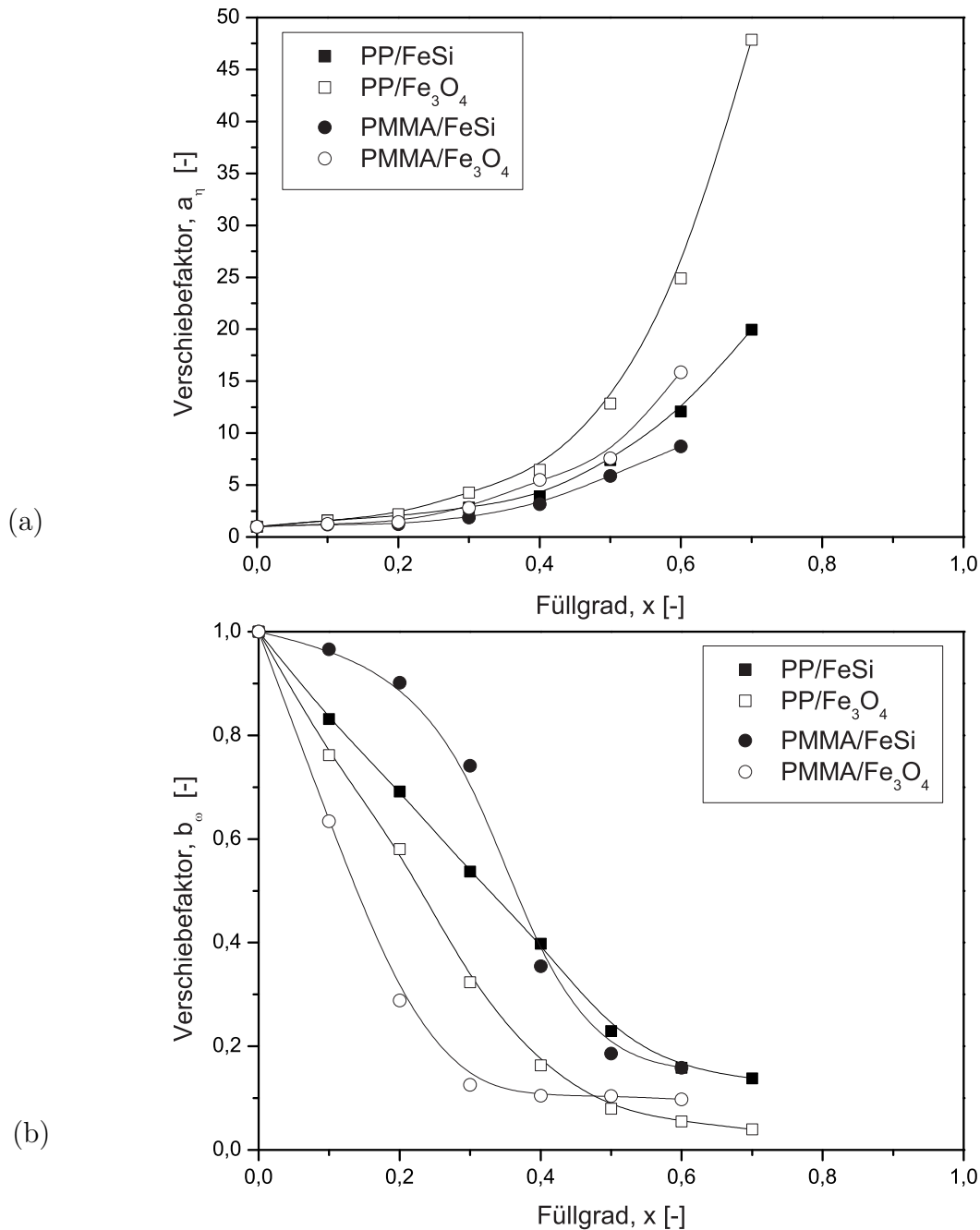


Abb. 7.3: Verschiebefaktoren zu den Masterkurven in Abb. 7.2: (a) a_η in $|\eta^*(\omega)|$ -Richtung und (b) b_ω in ω -Richtung. (Temperatur: 200°C (PP), 240°C (PMMA), Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand: 1mm)

Sowohl a_η als auch b_ω zeigen einen füllgradabhängigen Verlauf. Anhand der dargestellten Faktoren ist zu erkennen, dass die Viskositätskurve der gefüllten Compoundschmelzen durch die Normierung zur Masterkurve zu geringeren Viskositäten ($a_\eta > 1$) und höheren Winkelfrequenzen ($b_\omega < 1$) verschoben wird.

Der Einfluss der Partikelform wird in Abbildung 7.3(a) anhand der unterschiedlichen füllgradabhängigen Steigungen des Verschiebefaktors a_η deutlich. Die irregulären Fe_3O_4 -Partikel erhöhen die Viskosität in stärkerem Maße als die sphärisch runden FeSi-Partikel. Die Viskosität der ungefüllten Schmelze steigt bei Füllstoffzugabe um maximal $a_\eta = 48$ auf den 48-fachen Wert an. Der dargestellte Einfluss der Partikelform auf die Viskosität der Compoundschmelze zeigt Analogien zu der im Spritzguss ermittelten charakteristischen Fließweglänge (vgl. Abb. 6.10). Bei geringen Füllgraden ($x \leq 0,3$) ist die durch a_η beschriebene Zunahme der Viskosität nahezu unabhängig von der Partikelform, wobei auch die Fließweglänge im Spritzguss nahezu unabhängig von der Partikelform mit steigenden Füllgrad ($x \leq 0,3$) abnimmt. Wird der Füllgrad weiter erhöht, zeigen sich durch die Partikel/Partikel-Wechselwirkungen sowohl in der Viskosität als auch in der Fließweglänge Abhängigkeiten von der Partikelform. Bei Füllgraden $x \geq 0,4$ wird die Viskosität der Fe_3O_4 -gefüllten Schmelzen stärker erhöht als die der FeSi-gefüllten Schmelzen. Folglich sinkt die Fließfähigkeit der Fe_3O_4 -gefüllten Schmelzen stärker als die der FeSi-gefüllten Schmelzen, was sich in der stärkeren Abnahme der Fließweglänge der Fe_3O_4 -gefüllten Compounds bemerkbar macht.

Zur Beschreibung des in Abbildung 7.1 dargestellten winkelfrequenzabhängigen Viskositätsverlaufs ungefüllter PP- und PMMA-Schmelzen durch den dreiparametrischen Ansatz nach *Carreau* (vgl. Formel 1.7) können die Parameter A , B und C des Stoffmodells, wie in Tabelle 7.1 gezeigt, durch Regressionsrechnung angegeben werden.

Tab. 7.1: *Carreau*-Parameter der PP- und PMMA-Schmelzen.

Parameter	A [Pa s]	B [s/rad]	C [-]
PP	419,4	0,0581	0,5117
PMMA	1078	0,041	0,5405

Anhand der gezeigten Modellierung ist die komplexe Viskosität der ungefüllten Thermoplastschmelze $|\eta_T^*(\omega)|$ nach *Carreau* über den gesamten betrachteten Winkelfrequenzbereich wie folgt zu beschreiben.

$$|\eta_T^*(\omega)| = \frac{A}{(1 + B \cdot \omega)^C} \quad (7.1)$$

Mit Hilfe der in Abbildung 7.3 dargestellten Verschiebefaktoren a_η und b_ω können die Viskositätsverläufe der partikelgefüllten Compoundschmelzen $|\eta_C^*(\omega)|$ durch die Kopplung des *Carreau*-Modells mit der vom Füllgrad x abhängigen Viskositätsverschiebung mathematisch formuliert werden.

$$|\eta_C^*(\omega, x)| = a_\eta(x) \cdot |\eta_T^*\left(\frac{\omega}{b_\omega(x)}\right)| \quad (7.2)$$

Anhand der Masterkurve und der Verschiebefaktoren ist es somit möglich, den approximierten Viskositätsverlauf bei beliebigen Füllgraden innerhalb des vorgegebenen Winkelfrequenz- und Füllgradbereichs zu bestimmen. Zu bemerken ist, dass die bei geringen Winkelfrequenzen und hohen Füllgraden auftretende Fließgrenze mit dem hier entwickelten Ansatz nicht wiedergegeben werden kann. Die experimentell und rechnerisch ermittelten Viskositätsverläufe sind exemplarisch für PP/FeSi in Abbildung 7.4 dargestellt. Mit Hilfe des gezeigten Ansatzes ist es möglich, bei bekannter Scherrate ($\dot{\gamma}$) die Viskosität des Materials bei der Verarbeitung im Spritzguss in erster Näherung zu beschreiben. Des Weiteren dient die Viskosität als Grundlage für Simulationen des Formfüllverhaltens beim Spritzguss.

Um die erzielten Ergebnisse mit theoretischen Modellen vergleichen zu können, wird die relative Viskosität η_r aus der Viskosität der Compoundschmelze η_C und der Thermoplastschmelze η_T

$$\eta_r = \frac{\eta_C}{\eta_T} \quad (7.3)$$

bei konstanter Scherrate ($\dot{\gamma}=1s^{-1}$) bestimmt und mit den in Tabelle 3.2 dargestellten Modellansätzen verglichen.

Es lässt sich in Abbildung 7.5 keine Übereinstimmung der Messdaten mit den herkömmlichen Modellansätzen zeigen. Mittels Anpassung des *Hashin*-Modells durch den Faktor ν konnte nach Formel 7.4 eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden. Für PP-Compoundschmelzen wurde $\nu=2,2$ ermittelt.

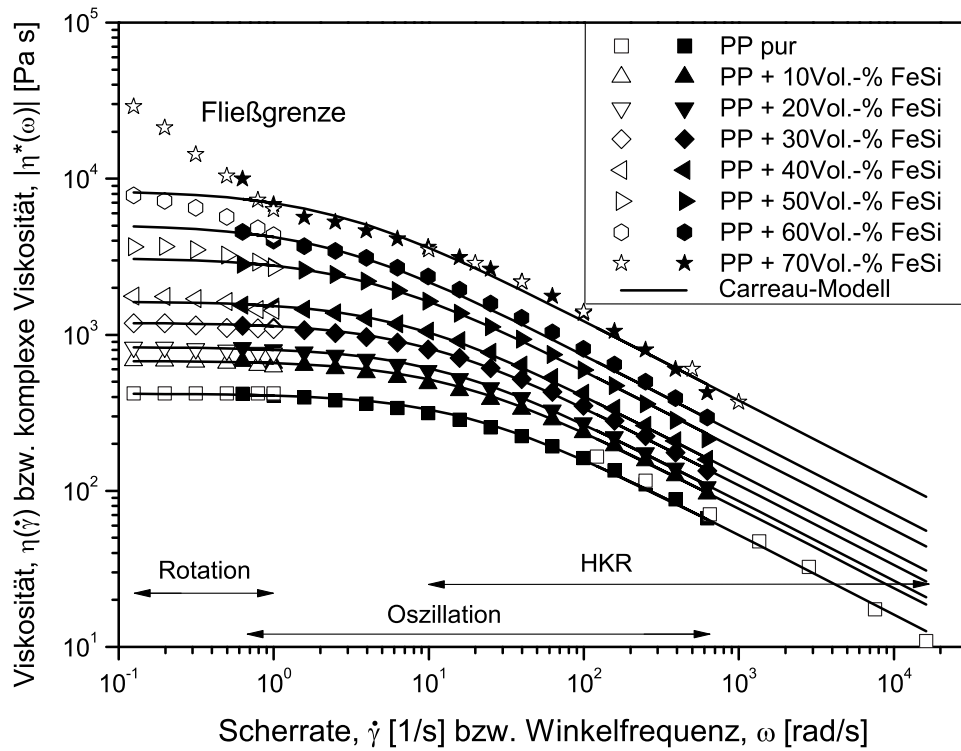


Abb. 7.4: Beschreibung und Extrapolation der experimentell ermittelten Viskositätsverläufe anhand Formel 7.2. (Temperatur: 200°C , Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm , Abstand: 1mm ; HKR: Düsendurchmesser: 1mm , Düsenlänge: 10mm)

Das füllgradabhängige Verhalten der PMMA-Compoundschmelzen konnte mit $\nu=1,5$ an das *erweiterte Hashin*-Modell in Formel 7.4 angepasst werden.

$$\eta_r = 1 + \frac{2 \cdot \nu \cdot x}{1 - x} \quad (7.4)$$

Der relative Einfluss der Füllstoffpartikel auf die Viskosität von PP ist somit höher als bei PMMA, was bereits in den Viskositäts-Verschiebefaktoren a_η (vgl. Abb. 7.3(a)) gezeigt werden konnte. Eine Allgemeingültigkeit dieses Ansatzes konnte aufgrund der vorliegenden Material- und Parameterabhängigkeit der relativen Viskosität jedoch nicht festgestellt werden.

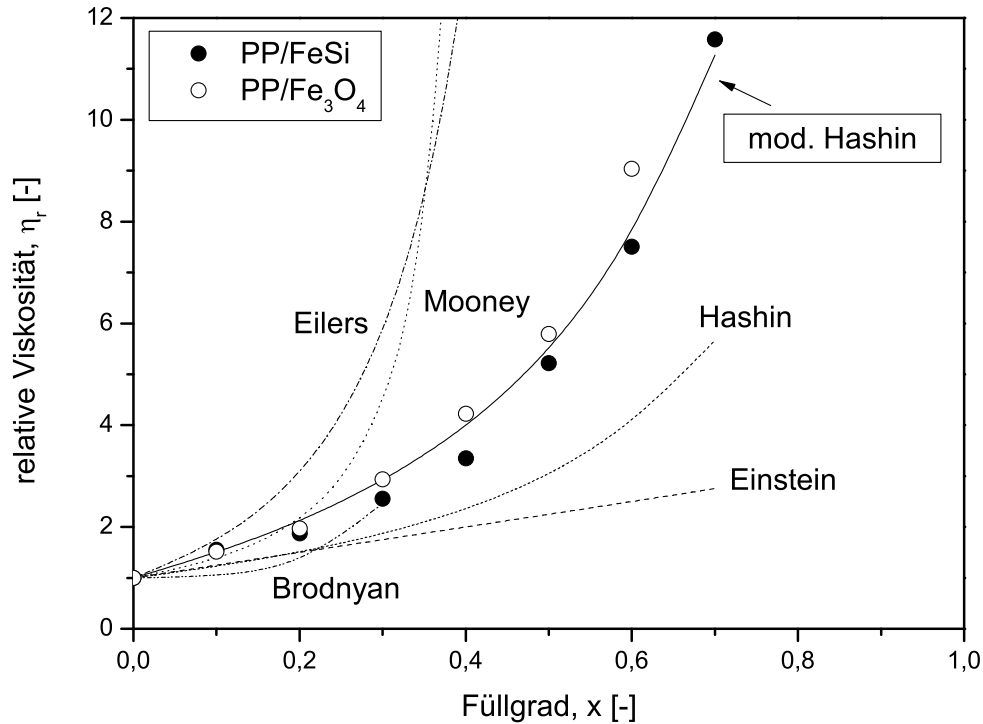


Abb. 7.5: Vergleich der relativen Viskosität η_r von PP/FeSi und PP/Fe₃O₄ mit Modellansätzen (vgl. Tab. 3.2). Anpassung des Modells nach *Hashin* an die Messdaten. (Scherrate: $\dot{\gamma}=1s^{-1}$)

7.1.2 Frequenz-Temperatur-Superposition

Die Fließeigenschaften von Polymerschmelzen zeigen zeit- und temperaturabhängige Verläufe. Für *thermorheologisch einfache* Materialien sind die Effekte von Zeit und Temperatur ungestört überlagerbar (vgl. Abschnitt 1.5). Da die Winkelfrequenz eine zeitabhängige Größe darstellt, können mit dem Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (TTS) auch frequenz- und temperaturabhängige Zusammenhänge beschrieben werden.

Wie in Abbildung 7.6 für PP+30Vol.-%FeSi gezeigt, nimmt die Viskosität von Thermoplastschmelzen mit zunehmender Temperatur generell ab. Bei Erhöhung der Temperatur nehmen die Molekularbewegungen zu, wodurch sich das freie Volumen vergrößert. Bei teilkristallinen Thermoplasten ist die Änderung des freien Volumens durch das Aufschmelzen und Kristallisieren der geordneten kristallinen Bereiche größer als bei amorphen Thermoplasten [21]. Bei gefüllten Polymeren kann bei vernachlässigbarer Wärmeausdehnung der Füllstoffe die Änderung des freien Volumens auf den Polymeranteil bezogen werden.

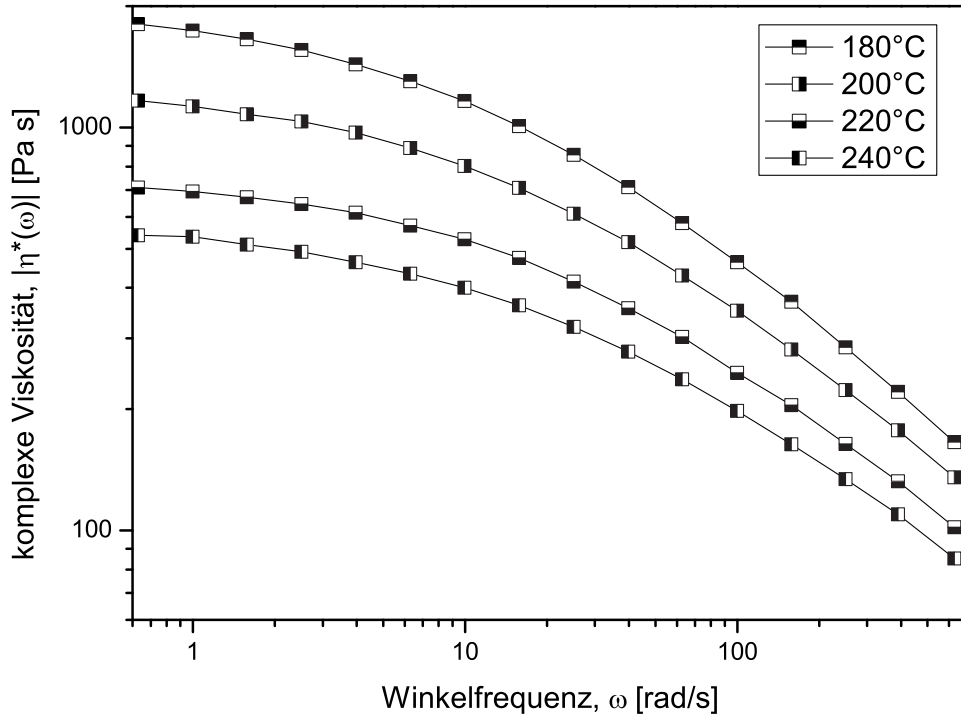


Abb. 7.6: Darstellung der temperaturabhängigen Viskositätsverschiebung am Beispiel von PP+30Vol.-%FeSi. (Temperatur: 180/200/220/240°C, Mess-System: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand: 1mm)

Daher ist die temperaturabhängige Viskositätsänderung bei gefüllten Thermoplasten weniger temperatursensitiv als bei ungefüllten Thermoplasten [23]. Diese Zusammenhänge sind mittels Frequenz-Temperatur-Superpositionsprinzip (FTS) beschreibbar. Die aus der Temperaturverschiebung resultierenden Verschiebefaktoren $a_T(T)$ können anhand der Nullviskosität bei der betrachteten Temperatur T und Referenztemperatur T_0 wie folgt berechnet werden:

$$a_T(T) = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (7.5)$$

In Abbildung 7.7 ist die Viskosität ungefüllter und mit bis zu 30Vol.-% FeSi-Partikeln gefüllter PP-Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen zu Masterkurven verschoben und auf die komplexe Nullviskosität $|\eta_0^*(\omega)|$ normiert dargestellt. Bei weiterer Erhöhung des Füllgrades ($x \geq 0,4$) kann durch die Verschiebung der isothermen Viskositätsverläufe keine Masterkurve erstellt werden, so dass ein thermorheologisch komplexes Materialverhalten vorliegt.

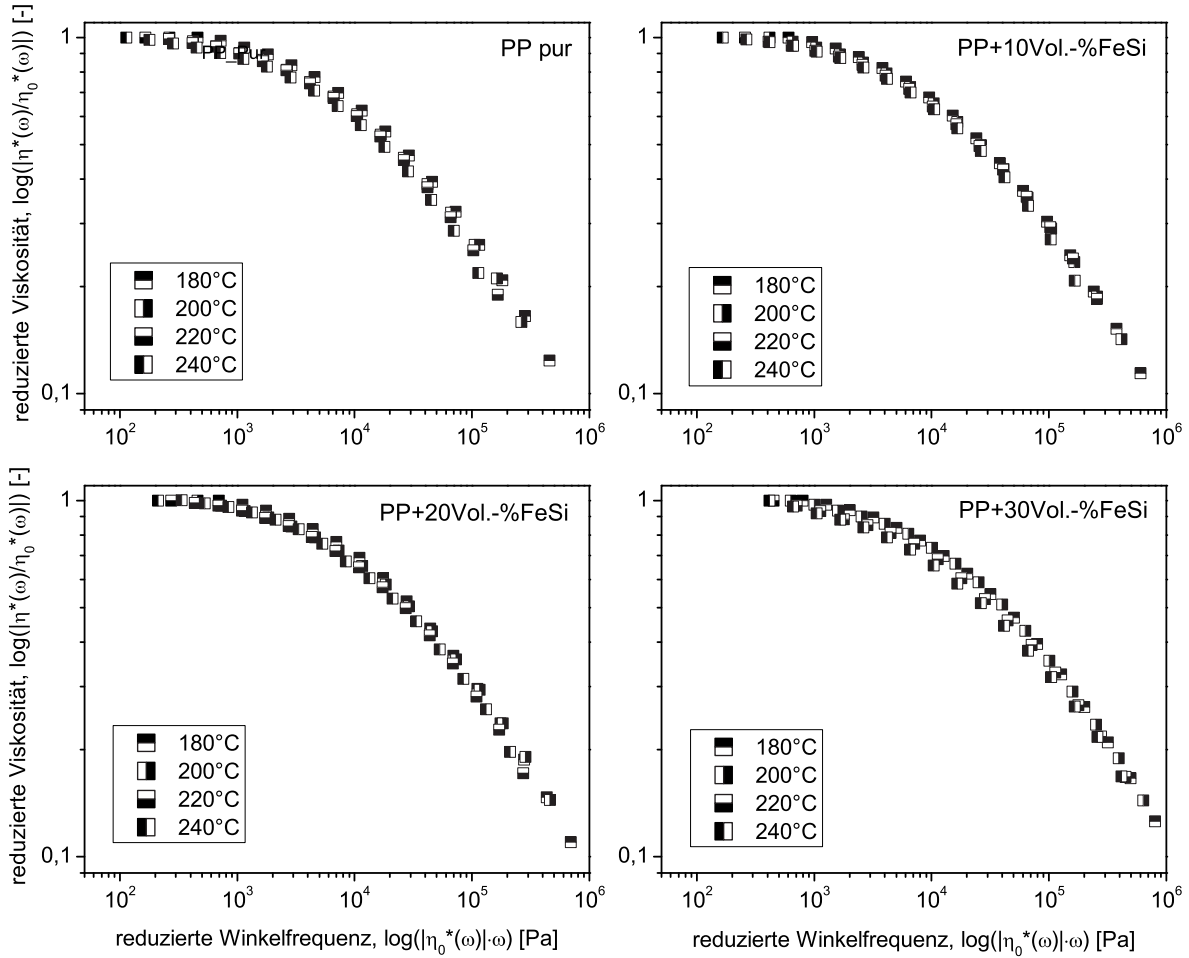


Abb. 7.7: Masterkurven aus der Frequenz-Temperatur-Verschiebung (FTS) von PP und PP/FeSi-Compoundschmelzen. (Temperatur: 180/200/220/240°C, Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm, Abstand: 1mm)

Abbildung 7.7 verdeutlicht die *thermorheologisch einfache* Temperaturunabhängigkeit von ungefülltem und gefülltem PP anhand der Masterkurven. Mit Füllstoffzugabe wird die Masterkurve zu höheren reduzierten Winkelfrequenzen verschoben.

Bei Füllgraden $x \leq 0,3$ wird die Zeit-Temperatur-Abhängigkeit der Thermoplastschmelze durch die Partikel nicht beeinflusst, wodurch der scherviskose Verlauf der Viskosität bei konstantem Füllgrad lediglich durch die Temperaturänderung verschoben wird. Bei Füllgraden $x \geq 0,4$ wird der Abstand der Partikel untereinander derart gering, dass sie miteinander in Wechselwirkung treten und die thermorheologischen Eigenschaften beeinflussen. Anhand der dargestellten Ergebnisse kann gezeigt werden, dass bis zu einem Füllgrad

von $x=0,3$ das temperaturabhängige Fließverhalten der PP/FeSi-Compoundschmelzen ähnlich ist. Eine Temperaturänderung bewirkt demnach keine signifikante Änderung im scherviskosen Verlauf der Viskosität und zeigt somit proportionales Verhalten. Bei Füllgraderhöhung ist diese Proportionalität nicht gegeben. Für die Verarbeitung bedeutet dies einen abnehmenden Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Fließfähigkeit der Compoundschmelzen bei Füllgraden $x \geq 0,4$ aufgrund zunehmender Partikelinteraktionen (z.B. Partikel/Partikel-Reibung).

7.1.3 Füllgradabhängige Viskoelastizität

Anhand der durch Oszillationsrheometrie dynamisch ermittelten Kennwerte lassen sich sowohl die viskosen (Verlustmodul $G''(\omega)$), als auch die elastischen (Speichermodul $G'(\omega)$) Anteile im viskoelastischen Materialverhalten von Thermoplasten winkelfrequenzabhängig darstellen (vgl. Abschnitt 1.4). Der Verlustfaktor $\tan \delta = G''(\omega)/G'(\omega)$ beschreibt das Verhältnis der Moduln zueinander. Der Verlustmodul $G''(\omega)$ stellt das viskose Schmelzeverhalten dar, während der Speichermodul den elastischen Anteil wiedergibt. Polymer-schmelzen weisen, wie in Abbildung 1.9 gezeigt, einen winkelfrequenzabhängigen Schnittpunkt (engl.: „crossover“) für $\omega(G'(\omega) = G''(\omega))$ auf. Bei Winkelfrequenzen unterhalb des Schnittpunktes dominiert das durch $G''(\omega)$ beschriebene viskose Materialverhalten. Oberhalb des Schnittpunktes überwiegt der elastische Anteil. Das Strukturverhalten der PP- und PP/FeSi-Schmelzen wird mit Hilfe des in Abbildung 7.8 dargestellten Schnittpunktes von Speicher- und Verlustmodul ($G'(\omega) = G''(\omega)$) charakterisiert.

Abbildung 7.8 zeigt im Vergleich zur ungefüllten Schmelze eine deutliche Verschiebung von ($G'(\omega) = G''(\omega)$) zu höheren Winkelfrequenzen und Modulwerten bei hohem Füllstoffgehalt. Demnach wird das überwiegend viskose Verhalten der gefüllten Thermoplastschmelze mit steigendem Füllstoffgehalt zu höheren Winkelfrequenzen ω verschoben [133]. Die Erhöhung der Modulwerte entspricht einer Verfestigung. Die Ursachen für die gezeigten Ergebnisse können mechanisch, physikalisch oder chemisch begründet sein.

In der Literatur sind für partikelgefüllte Elastomere analoge Erscheinungen zu finden, welche als *Payne*-Effekt bezeichnet und auf die Ausbildung eines Partikelnetzwerkes zurückgeführt werden [134–136].

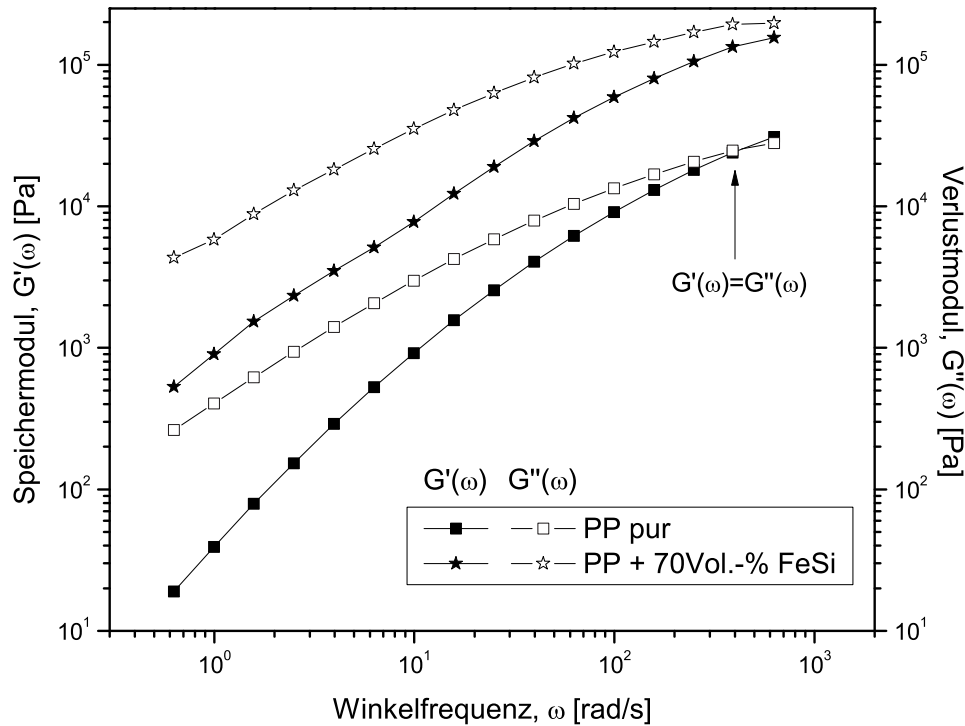


Abb. 7.8: Füllgradabhängiger Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls von PP und PP+70Vol.-%FeSi. (Temperatur: 200°C , Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm , Abstand: 1mm)

Die regellos (amorph) in der Thermoplastschmelze verteilten Makromoleküle weisen Verhakungen und Verknäulungen untereinander auf. Die Bewegungsfreiheitsgrade in diesem Molekülknäuel werden durch wechselseitige Interaktion der Molekülketten eingeschränkt. Dies beeinflusst die viskosen und elastischen Anteile im Strukturverhalten. Bei geringen Winkelfrequenzen haben die Makromoleküle ausreichend Zeit zum Relaxieren, wodurch die viskosen Eigenschaften überwiegen. Mit weiterer Erhöhung der Winkelfrequenz ist die Relaxationszeit der Molekülketten höher als die winkelfrequenzabhängige Belastungszeit. Dadurch reagieren die Molekülketten vermehrt elastisch auf die Belastungen, so dass der elastische Anteil anwächst und den viskosen Anteil übersteigt. Die Thermoplastschmelze zeigt nun vermehrt elastisches Verhalten. Werden starre Partikel eingebracht, so bewirken diese eine Störung des thermoplastischen Strukturverbundes. Daraufhin sinkt der Verschlaufungsgrad der Molekülketten, wodurch diese eine in Richtung höherer Winkelfrequenzen verschobene Relaxationszeit aufweisen.

Die eingebrachten Partikel wirken somit als „Störstellen“ im amorphen Gefüge der Thermoplastschmelze. Die Molekülketten zeigen erst bei höheren Winkelfrequenzen vermehrt elastisches Verhalten, so dass der elastische Anteil ($G'(\omega) > G''(\omega)$) mit zunehmendem Füllgrad erst bei höheren Winkelfrequenzen überwiegt.

In Abbildung 7.9 ist der füllgradabhängige Anstieg des Schnittpunktes für die PP- und PMMA-Compoundschmelzen vergleichend dargestellt.

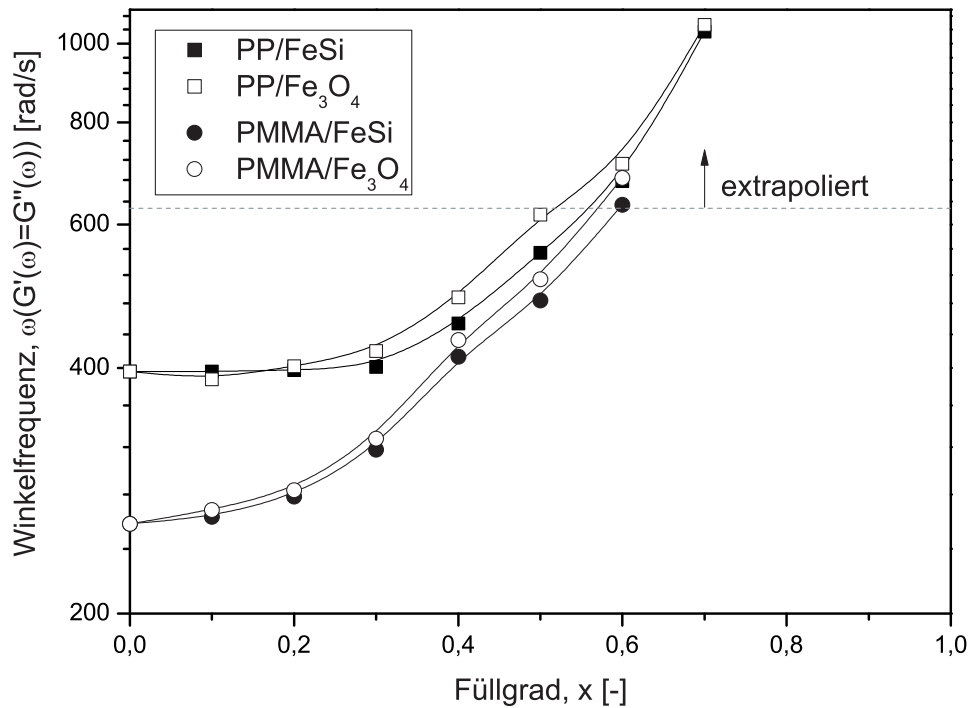


Abb. 7.9: Winkelfrequenz im Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls der PP- und PMMA-Compoundschmelzen in Abhängigkeit vom Füllgrad x . (Temperatur: 200°C , Geometrie: Platte/Platte, Durchmesser: 25mm , Abstand: 1mm)

Die PMMA-Compoundschmelzen zeigen im Vergleich zu den PP-Compoundschmelzen generell geringere Winkelfrequenzen im Schnittpunkt, wodurch der Übergang von überwiegend viskosem zu überwiegend elastischem Verhalten bereits bei kleineren ω -Werten eintritt. Niedrige Füllgrade ($x \leq 0,3$) beeinflussen die Verschiebung der Winkelfrequenz $\omega(G'(\omega) = G''(\omega))$ kaum. Mit weiterer Füllgraderhöhung ist der Einfluss der Partikel deutlich an der Erhöhung von $\omega(G'(\omega) = G''(\omega))$ zu erkennen, wobei die ω -Werte der PP- und PMMA-Compoundschmelzen sich mit zunehmendem Füllgrad annähern. Dieser

vom Füllgrad abhängige Zusammenhang lässt sich durch die anhand des *Payne*-Effekts beschriebene Ausbildung eines Partikel-Netzwerkes zurückführen. Werden die kontaktierten Partikel relativ zueinander bewegt, führt die resultierende Partikelreibung zu einer Änderung der viskosen und elastischen Anteile im Materialverhalten. Eine Überlagerung der dargestellten mechanisch hervorgerufenen Effekte mit physikalisch oder chemisch basierten Einflüssen kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden.

7.2 Polymerstruktur partikelgefüllter Thermoplaste

7.2.1 Molmassenverteilung

Neben der Schmelzetemperatur und dem Füllstoffgehalt beeinflusst die Molmasse, wie in Abbildung 1.6 dargestellt, die Fließeigenschaften bei der Verarbeitung von Thermoplastschmelzen. Die Struktur von Polymeren kann durch das Aufspalten der Molekülketten aufgrund hoher Scherbeanspruchungen, wie sie zum Beispiel im Spritzguss auftreten, verändert werden. Untersuchungen mit Schwingmühlen, in denen die Molmassenverteilung fester Thermoplaste durch das Aufprallen von Kugeln mit hoher Energie modifiziert wird, zeigen abhängig von Energiedichte und Mahldauer prinzipiell die Vorgänge zur Beeinflussung der Molekulargewichtsverteilung [137].

Um eine mögliche Veränderung der Molekularstruktur bei der Schmelzeverarbeitung zu charakterisieren, wurden mittels Größenausschluss-Chromatographie (SEC) die Molmassenverteilungen des Ausgangsmaterials (Granulat), vor und nach dem Compoundier- und Spritzgussprozess sowie der gefüllten Thermoplaste nach der Verarbeitung analysiert und in Abbildung 7.10 dargestellt. Aus Abbildung 7.10(a) ist zu entnehmen, dass die Molmassenverteilung von PP durch die Verarbeitungsprozesse leicht und durch die Füllstoffzugabe stark zu geringeren Molmassen verschoben wird. Die Füllstoffe verstärken die bei der Verarbeitung wirkende Scherbelastung der Molekülketten, wodurch die Makromoleküle vermehrt gespalten werden und somit niedrigmolekulares PP entsteht. Die Molmassenverteilung von PMMA zeigt im Gegensatz zu PP durch die Verarbeitung im Knet- und Spritzgussprozess sowie durch das Einmischen von Füllstoffen keine signifikanten Änderungen.

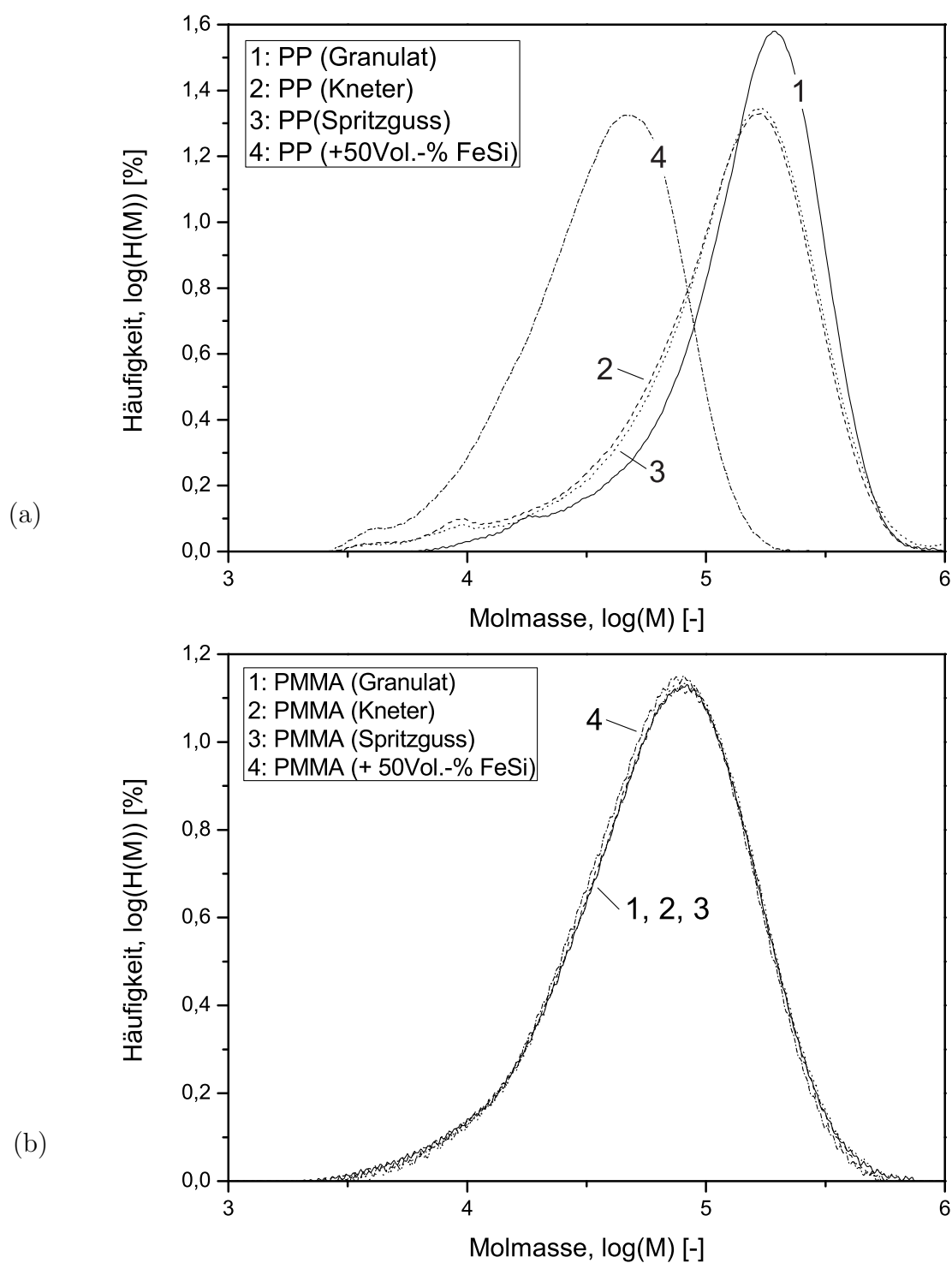


Abb. 7.10: Einfluss von Verarbeitungsprozessen und Füllstoffen auf die Molmassenverteilung von (a) PP und (b) PMMA. ((a) HT-GPC: Flussmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Temperatur: 150°C , Kalibrierung: PP-Standards, (b) GPC: Flussmittel: THF, Temperatur: 25°C , Kalibrierung: PMMA-Standards)

Für PMMA nimmt der in Tabelle 7.2 dargestellte Polydispersitätsindex $PI = \bar{M}_m/\bar{M}_n$ des Granulats durch Kneten, Spritzgießen und das Einmischen von Füllstoffen stetig ab. Die geringen Abweichungen liegen jedoch im Bereich des Messfehlers, wodurch keine eindeutige Interpretation des Zusammenhangs gegeben werden kann. Allgemein wird mit sinkendem PI die Molmasse von Polymeren zunehmend homogener. Die in Tabelle 7.2 dargestellten PI -Werte sind für PP geringer als für PMMA, so dass PP enger verteilt vorliegt.

Tab. 7.2: Zahlenmittlere \bar{M}_n und gewichtsmittlere \bar{M}_m Molmasse sowie Polydispersitätsindex PI von PP und PMMA.

Material	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_m [g/mol]	PI [-]
PP(Granulat)	102500	179300	1,75
PP (Kneten)	84600	149600	1,77
PP (Spritzguss)	93900	164500	1,75
PP (+50Vol.-%FeSi)	27300	44100	1,6
PMMA (Granulat)	41305	88500	2,14
PMMA (Kneten)	41279	87136	2,11
PMMA (Spritzguss)	43998	90073	2,05
PMMA (+50Vol.-%FeSi)	42396	85183	2,01

Die zahlen- und gewichtsmittlere Molmasse von PP wird speziell bei Füllstoffzugabe durch die verkürzten Molekülketten stark verringert. Dies zeigt sich auch in der Abnahme von PI , wodurch die Molmassenverteilung durch Füllstoffzugabe ebenfalls enger verteilt vorliegt. Die erzielten Ergebnisse zeigen somit einen signifikanten Einfluss von Füllstoffen auf die Molmassenverteilung von PP. Die durch FeSi-Partikel induzierte Verschiebung der Molmassenverteilung von PP zu kleineren Molmassen führt zur Verringerung der Viskosität der reinen Thermoplastschmelze [21]. Aufgrund der dominanten Viskositätssteigerung durch die Partikel konnte die Veränderung der Schmelzeviskosität im füllgradabhängigen Fließverhalten (vgl. Abschnitt 7.1.1) jedoch nicht detektiert werden. Es ist davon auszugehen, dass die füllstoffabhängige Viskositätssteigerung durch die Reduktion der Molmasse und der damit verursachten Viskositätsverminderung von PP überlagert ist.

7.2.2 Thermische Stabilität

Die Zersetzung von Thermoplasten kann sowohl thermisch als auch thermo-oxidativ erfolgen [132]. Die durch Metalloxide (z.B. Fe_3O_4) beschleunigte thermo-oxidative Zersetzung von gefüllten Thermoplasten kann durch das Zudosieren von Additiven (vgl. Tab. 4.5 und 4.6) verringert werden. Der thermische Abbau von Thermoplasten resultiert aus der temperatursensitiven Beweglichkeit der Molekülketten, die durch Füllstoffe beeinflusst werden kann.

Der Einfluss von Nanopartikeln auf die thermische Zersetzung (Degradation) von PMMA und PP wurde von *Blumstein* [138], *Gilman* [139] und *Filho* [140] für Gewichtsanteile kleiner 10Gew.-% untersucht. Die Ergebnisse zeigten eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur des Thermoplasten durch das Einmischen von Nanopartikeln. Diese Zusammenhänge wurden durch das Verringern der thermischen Beweglichkeit von Molekülketten und der daraus resultierenden Herabsetzung der Zersetzungsrate erklärt. Bei weiterer Erhöhung des Nanopartikel-Füllgrades wurde von *Banert* [141] für PMMA/ Fe_3O_4 eine maximale Steigerung der Zersetzungstemperatur um 50°C bei 25Gew.-% ($\approx 7\text{Vol.-%}$) ermittelt, die bei etwa 50Gew.-% ($\approx 20\text{Vol.-%}$) auf die des reinen PMMA abfiel. Eine Abhängigkeit von der Additivkonzentration konnte nahezu ausgeschlossen werden.

In den nachfolgenden Ausführungen wird der thermo-oxidative Abbau nicht betrachtet, da die Messungen unter Inertgas-Atmosphäre (Stickstoff) durchgeführt wurden. Weiterhin werden thermische Trägheitseffekte durch thermogravimetrische Messungen im temperaturmodulierten, hochauflösenden Hi-Res-Modus, bei dem die Heizrate im Zersetzungs-bereich auf bis zu $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ herabgesetzt wird, minimiert. Dadurch konnten quasi-statische Randbedingungen erzeugt werden, die eine Vergleichbarkeit der Messdaten ermöglichen. Die verwendeten Partikel zeigten im betrachteten Temperaturbereich keine messbaren Zersetzungseffekte.

Ausgehend von den für PP/ FeSi -Compounds ermittelten Thermogrammen (vgl. Abb. 6.5) wurde anhand der in Formel 2.8 gezeigten Beziehungen der durch den Polymerabbau hervorgerufene Masseverlust auf die Ausgangsmasse der Thermoplaste bezogen [133].

Das auf den Thermoplastanteil $m_{T,norm}$ normierte Thermogramm in Abbildung 7.11(a) verdeutlicht den Verlauf der thermogravimetrisch ermittelten Zersetzungskurven von PP.

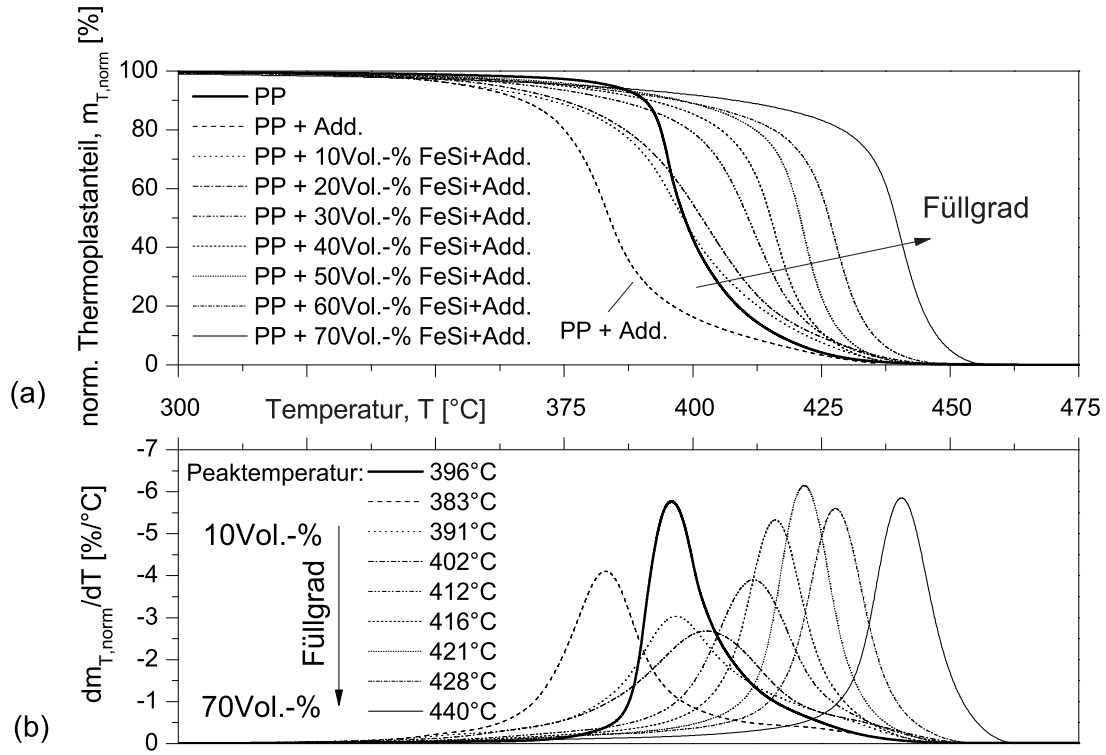


Abb. 7.11: Thermische Stabilität von PP in Abhängigkeit vom FeSi-Füllgrad. (a) auf den Thermoplastanteil normierte Thermogramme und (b) zeitliche Ableitung der Thermogramme zur Darstellung des Zersetzungsverhaltens anhand der Peaktemperatur. (TGA: Heizrate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Hi-Res 5, Atmosphäre: N_2)

Abbildung 7.11 stellt den Einfluss von FeSi-Mikropartikeln auf das Degradationsverhalten von PP dar. Wie in der Literatur bereits für Nanopartikel nachgewiesen, zeigen Mikropartikel ähnliche Auswirkungen auf die thermische Stabilität der Thermoplaste. Der Zersetzungstemperaturbereich und die Temperatur im Wendepunkt der Graphen sind durch die Differenzierung des normierten Thermoplastanteils nach der Temperatur ($dm_{T,norm}/dT$), wie in Abbildung 7.11 gezeigt, zuzuordnen. Die in den ($dm_{T,norm}/dT$)-Graphen dargestellten Peaktemperaturen der Zersetzung T_Z nehmen mit dem Füllgrad näherungsweise linear zu. Dies ist für die verwendeten Materialkombinationen in Abbildung 7.12 dargestellt.

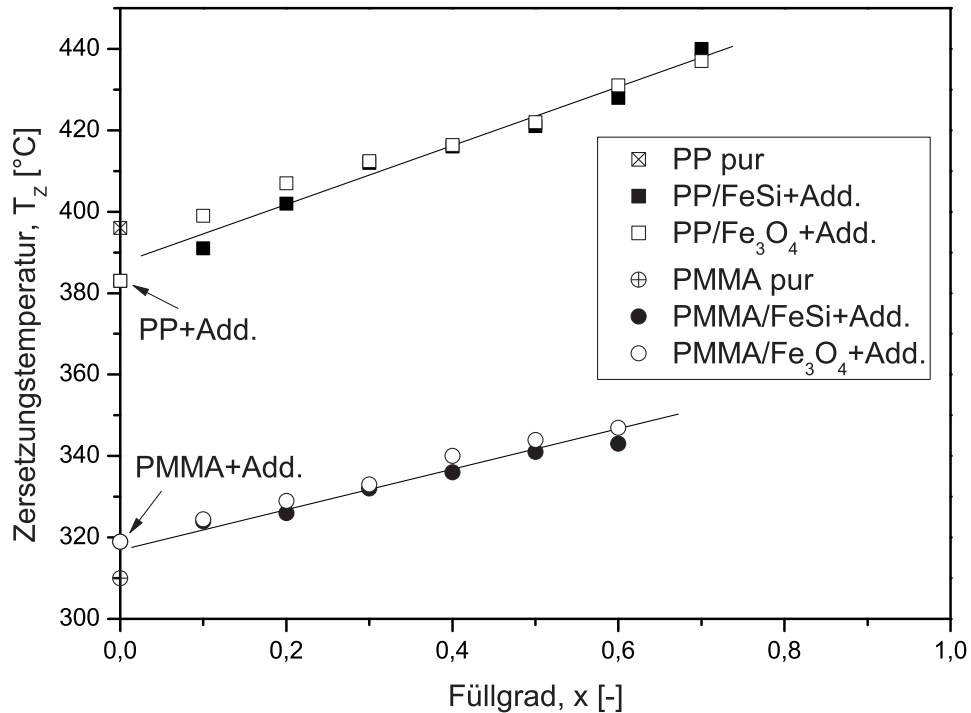


Abb. 7.12: Einfluss von Additiven sowie FeSi- und Fe₃O₄-Füllgrad auf die Zersetzungstemperatur T_Z von PP und PMMA. (TGA: Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ Hi-Res 5, Atmosphäre: N_2)

Die Zugabe von Verarbeitungsadditiven zeigt bei PP eine Abnahme der thermischen Stabilität um 13°C und bei PMMA eine Zunahme um 9°C . Der Umkehrschluss zu den Ausführungen von *Blumstein* und *Gilman* ist, dass die thermische Beweglichkeit der Molekülketten von PP durch die Wechselwirkung mit Additiven erhöht wird, so dass ein frühzeitiger thermischer Abbau eintritt. Bei PMMA ist hingegen eine Steigerung der thermischen Stabilität bei Zugabe von Additiven zu beobachten. Mit Additiven angereichertes PP und PMMA erfahren mit steigendem Partikelgehalt eine nahezu lineare Steigerung der thermischen Stabilität um maximal 57°C (PP/FeSi+Add.), bzw. 28°C (PMMA/Fe₃O₄+Add.). Es ist zu bemerken, dass die Verschlechterung der thermischen Stabilität von PP durch Additivzugabe besonders bei geringen Füllgraden zu frühzeitigem Abbau des Thermoplasten führt. Ab etwa 400°C zeigt das partikelgefüllte PP im Vergleich zum ungefüllten PP eine niedrigere Zersetzungsrate und somit erhöhte thermische Stabilität. Neben der füllgradabhängigen Verringerung der induzierten Molekülbeweglichkeit kann eine Anlagerung

der endständigen Radikale von Molekülketten an die Füllstoffoberfläche zur Erhöhung der thermischen Stabilität der Thermoplaste beitragen. Durch die als Radikalfänger wirkenden Partikel sind die ungesättigten Angriffspunkte für die Weiterführung der thermischen Zersetzung reduziert, wodurch die Zersetzungsrate herabgesetzt wird. Zur Bewertung dieser These sind weiterführende polymerchemische Untersuchungen notwendig.

Hinsichtlich des Einflusses der Partikelgröße auf das thermische Verhalten des Thermoplasten, zeigen sich die in Abbildung 7.13 dargestellten Abhängigkeiten.

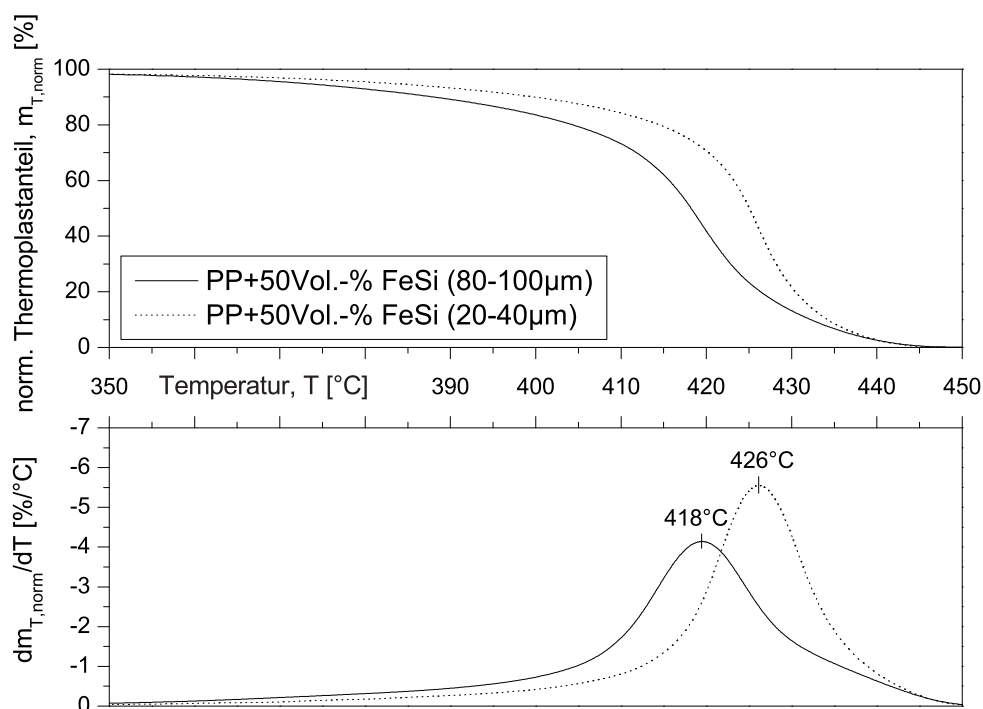


Abb. 7.13: Einfluss der Partikelgröße auf die thermische Stabilität von PP+50Vol.-%FeSi.
(TGA: Heizrate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Hi-Res 5, Atmosphäre: N_2)

Die Peaktemperatur $T_Z=422^{\circ}\text{C}$ bei PP mit 50Vol.-% ungesieberten FeSi (vgl. Abb. 7.12) wird durch Verwendung fraktionierter Partikelgrößenverteilungen mit größerem Partikeldurchmesser ($100\text{-}80\mu\text{m}$) um 4°C verringert und kleinerem Partikeldurchmesser ($40\text{-}20\mu\text{m}$) um 4°C erhöht. Dies ist auf die größere spezifische Oberfläche (vgl. Tab. 4.3) und die erhöhte Partikelanzahl bei kleinen Partikeln zurückzuführen, wodurch die Grenzfläche zwischen Partikel und Thermoplasten vergrößert wird. Dadurch treten die zuvor beschriebenen Interaktionen zwischen den beiden Phasen vermehrt auf, was zur Steigerung der

thermischen Stabilität führt. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den PP/Fe₃O₄-, PMMA/FeSi- und PMMA/Fe₃O₄-Compounds beobachtet.

Zusammenfassend bedeutet dies für technische Anwendungen, dass unter Ausschluss von thermo-oxidativen Effekten die FeSi- und Fe₃O₄-gefüllten PP- und PMMA-Schmelzen mit steigendem Füllgrad im Temperaturbereich der Zersetzung bei längeren Verweilzeiten und höheren Temperaturen thermisch stabiler sind als die ungefüllten Thermoplastschmelzen. Dieses Verhalten kann zudem durch die Verringerung der Partikelgröße begünstigt werden. Durch die thermische und thermo-oxidative Zersetzung der Thermoplaste wird die Struktur und damit das Eigenschaftsbild partikelgefüllter Compounds erheblich beeinflusst. Um diese strukturverändernden Effekte auszuschließen, ist die Compoundverarbeitung grundsätzlich unterhalb der Zersetzungstemperatur bei kurzen Verweilzeiten durchzuführen. Des Weiteren sind Additiveinflüsse zu berücksichtigen, die sich bei PMMA positiv und bei PP negativ auf die thermische Stabilität der Thermoplaste auswirken können. Die erzielten Ergebnisse sind nicht zur Beschreibung des thermischen Langzeitverhaltens geeignet, zeigen jedoch durch die Füllstoffpartikel induzierte Effekte, die auch für die thermischen Einsatzgrenzen im Langzeitverhalten von Bedeutung sein können.

7.2.3 Kristallisationsgrad

Der Kristallisationsgrad teilkristalliner Thermoplaste beeinflusst entscheidend die physikalischen Eigenschaften des Polymers [21]. Die Ausbildung kristalliner Strukturen kann beim Übergang vom Schmelze- in den Feststoffbereich im Allgemeinen durch Initiatoren (Keimbildner) sowie durch niedrige Abkühlraten der Schmelze gesteigert werden. Kristallkeimbildner können unter Anderem im Thermoplasten eingebettete Salze oder Schmutzpartikel sein. Auch Füllstoffe können als Keimbildner wirken, wodurch die Kristallinität des Polymers erhöht wird [16, 142]. Beim Aufschmelzen der kristallinen Bereiche von teilkristallinen Thermoplasten kann anhand des endothermen Wärmestroms die Schmelzenthalpie (vgl. Formel 2.3) dargestellt und daraus die Kristallisationsgrad K berechnet werden. Die kristalline Phase von PP liegt als Mischkristall aus β -, α_1 - und α_2 -Kristallen vor, wobei die β -Kristalle mit $T_{S,\beta}=147^\circ\text{C}$ im Vergleich zu den beiden anderen Phasen ($T_{S,\alpha_1}=T_{S,\alpha_2}=157\text{-}167^\circ\text{C}$) eine geringere Schmelztemperatur aufweisen [143].

Die Lage der Schmelztemperatur T_S und die Breite des Schmelzbereiches sind von der Lamellendickenverteilung des teilkristallinen Thermoplasten abhängig (vgl. Abb. 2.2). Schmale Kristalllamellen schmelzen demnach bei geringeren Temperaturen auf als breite Kristalllamellen, wodurch bei höherem Anteil der schmalen Lamellen die Schmelztemperatur T_S zu geringeren Temperaturen verschoben wird [39, 144].

Abbildung 7.14 zeigt den Einfluss von FeSi-Partikeln auf den mittels Formel 2.5 berechneten Kristallisationsgrad K und die Schmelztemperatur T_S von teilkristallinem Polypropylen (PP) nach der Spritzgussverarbeitung und thermischer Behandlung durch vorheriges Aufheizen von -50°C auf 200°C und Abkühlen auf 50°C bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von $5^\circ\text{C}/\text{min}$ unter Stickstoff-Atmosphäre. Durch die thermische Vorbehandlung wird eine identische thermische Vorgeschichte erzielt, so dass vergleichbare Randbedingungen vorliegen.

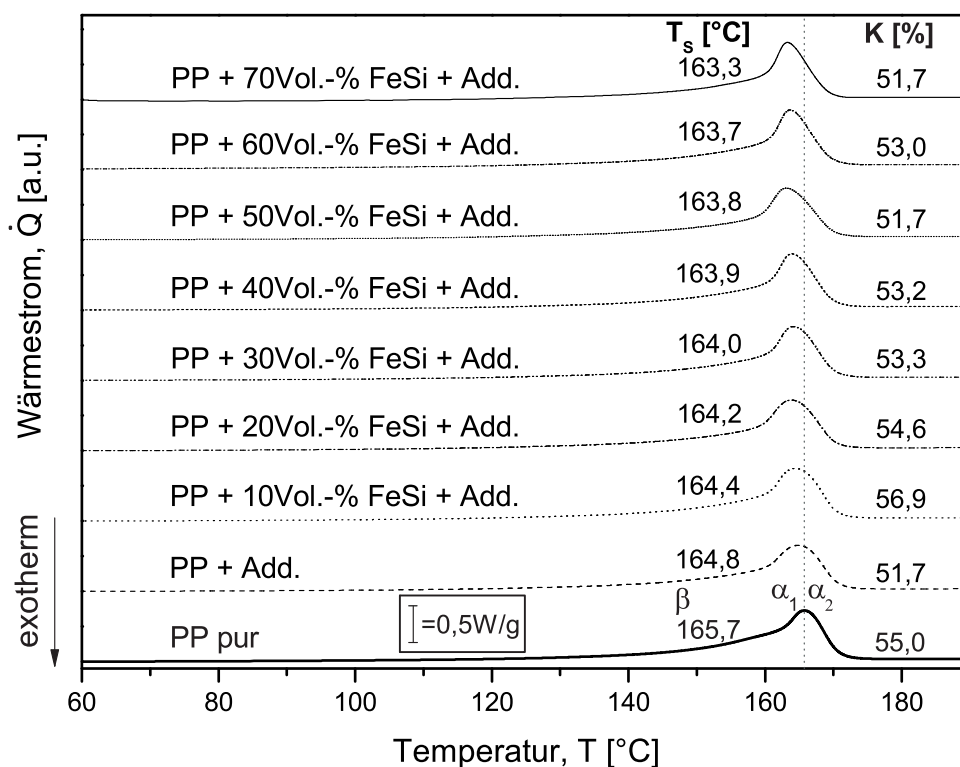


Abb. 7.14: Einfluss des FeSi-Füllgrades auf das Schmelzverhalten von PP nach definierter Abkühlung ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). Darstellung des Kristallisationsgrades K und der Schmelztemperatur T_S . (DSC: Heizrate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$, Atmosphäre: N_2)

Die dargestellten Ergebnisse zeigen abhängig vom FeSi-Füllgrad lediglich geringe Abweichungen im Kristallisationsgrad K , der bei hohem Füllgrad geringfügig absinkt. Ein ähnliches Verhalten wurde von *Weidenfeller et al.* [145] für Fe_3O_4 -gefülltes PP und von *Renger et al.* [146] für PP gefüllt mit CaCO_3 beschrieben und auf erhöhte Polymer/Füllstoff-Adhäsion zurückgeführt. Die Verringerung von K durch Additivzugabe wird durch die Füllstoffe scheinbar kompensiert. Weiterhin wird T_S mit Erhöhung des Füllgrades verringert, was nach *Ehrenstein et al.* [39] durch die vermehrte Ausbildung von schmalen Kristalllamellen begründet ist. Die Partikel wirken somit als Kristallisationskeime, jedoch wird die Struktur der Thermoplastschmelze durch die Füllstoffpartikel gestört, woraufhin sich lediglich schmale Kristalllamellen ausbilden können. Des Weiteren können die unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der Partikel und der Thermoplastmatrix zu Temperaturgradienten im Material führen und dadurch das Abkühl- und Kristallbildungsverhalten beeinflussen. Vor allem bei ungefülltem PP ist der durch das Aufschmelzen der β -Kristalle hervorgerufene Anstieg im endothermen Wärmestrom zu erkennen, der jedoch von dem Peak der dominierenden α_1 - und α_2 -Kristalle überlagert wird. Ein Einfluss auf den Kristallisationsgrad und die Schmelztemperatur bei der Verwendung unterschiedlicher Partikelgrößenverteilungen konnte nicht eindeutig detektiert werden. Die diskutierten Zusammenhänge wurden auch für PP/ Fe_3O_4 -Compounds nachgewiesen. Für thermisch unbehandelte Spritzgussproben konnte die gezeigte Systematik nicht nachgewiesen werden, jedoch konnte auch hier keine signifikante Änderung der Kristallinität in Abhängigkeit vom Füllgrad ermittelt werden. Der nahezu konstante Kristallisationsgrad K zeigt, dass die Partikel keinen signifikanten Einfluss auf die Kristallinität des PP haben. Jedoch wird die Kristallstruktur durch die vermehrte Bildung schmaler Kristalllamellen mit steigendem Füllgrad verändert. Zu bemerken ist, dass der in der Literatur angegebene Enthalpiewert für rein kristallines PP ($\Delta H_{S,PP}^0 = 207 \text{ J/g}$) [39] einen durch Extrapolation ermittelten Wert darstellt und experimentell nicht abgesichert werden kann, da ein Kristallisationsgrad von 100% für Polymere praktisch nicht erreicht wird. Weiterhin ist davon auszugehen, dass $\Delta H_{S,PP}^0$ durch Zugabe von Füllstoffen nicht zwingend als konstant angenommen werden kann. Eine Überprüfung dieses komplexen Sachverhalts wurde in der bekannten Literatur und in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet.

7.2.4 Phasenübergänge

Die Gefügestruktur teilkristalliner und amorpher Thermoplaste weist temperatur- und frequenzabhängige Phasenübergänge in den amorphen und kristallinen Bereichen auf, die eine materialspezifische Charakterisierung ermöglichen.

Der Glasübergangs- oder Erweichungsbereich von Thermoplasten bezeichnet den temperaturabhängigen Übergang amorpher Strukturen vom darunter liegenden spröden (energie-elastischen) Glasbereich ($T < T_g$) zum oberhalb liegenden weichen (entropie-elastischen) Bereich ($T > T_g$). Bei amorphen Thermoplasten (z.B. PMMA) ist ein direkter Übergang vom Glasübergangs- zum Fließbereich zu finden. Bei teilkristallinen Thermoplasten (z.B. PP) ist der Übergang vom entropie-elastischen Bereich in den Fließbereich im Allgemeinen durch den kristallinen Schmelzbereich überlagert.

Anhand des temperaturabhängigen Dämpfungsverhaltens können die Phasenübergänge mittels Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA) in Abhängigkeit vom Füllgrad beschrieben werden. Polypropylen zeigt im Temperaturbereich von -70°C bis 150°C drei charakteristische Phasenübergänge. Dies ist in Abbildung 7.15 durch drei Relaxationspeaks im Verlustfaktor $\tan \delta = E''/E'$ (vgl. Formel 1.21) in Abhängigkeit vom FeSi-Füllgrad dargestellt. Der β -Peak wird durch lokale Umordnung amorpher Bereiche im PP verursacht. Im Temperaturbereich des Glasübergangs (ca. $10\text{--}25^\circ\text{C}$) treten Relaxationseffekte auf, die den α -Peak im Verlustfaktor hervorrufen. Der dritte Peak α' bei etwa 110°C beschreibt Relaxationen im kristallinen Gefüge von PP [148, 149]. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird der Schmelzbereich des Polypropylens erreicht, der mittels DMA nicht vollständig erfasst werden kann, da der Thermoplast in diesem Temperaturbereich erweicht. Daraus resultierend steigt die durch den Verlustfaktor ($\tan \delta$) beschriebene mechanische Dämpfung stark an.

Der α -Peak ist durch die Partikel zu höheren Temperaturen und geringeren ($\tan \delta$)-Werten verschoben. Gefülltes Material zeigt somit verringerte Dämpfungseigenschaften und eine füllgradabhängige Glasübergangstemperatur T_g . Bei weiterer Temperaturerhöhung bewirken die Partikel eine Erhöhung des α' -Peaks, was einer Dämpfungserhöhung entspricht. Die Veränderungen im α' -Peak zeigen den Einfluss der Partikel auf die Relaxation kristalliner Bereiche, der jedoch nicht mit dem Kristallisationsgrad korreliert werden kann [145].

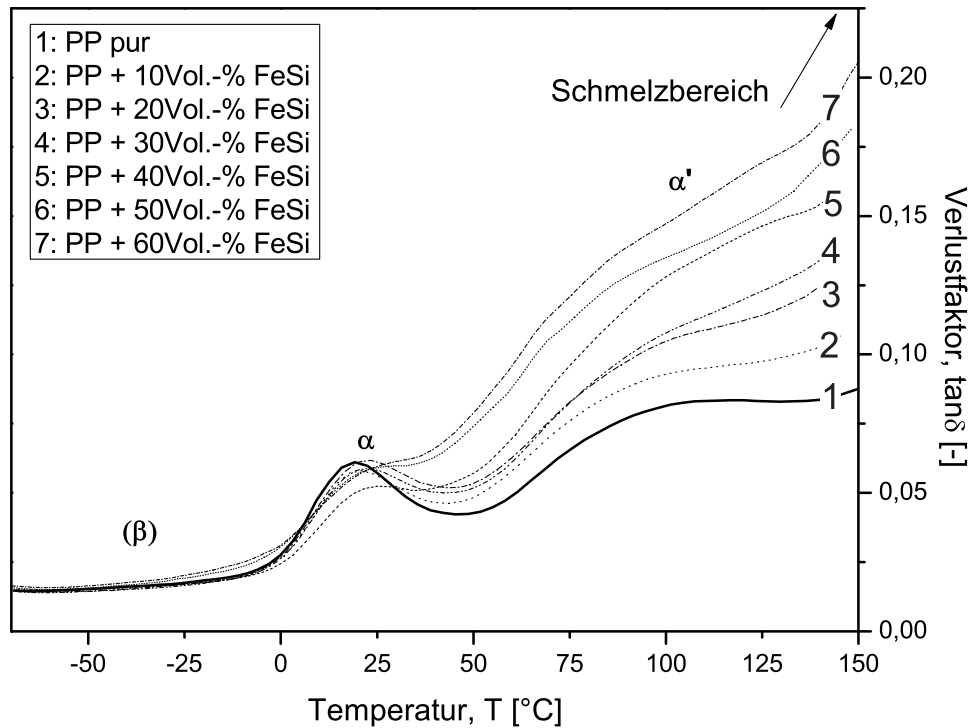


Abb. 7.15: Temperaturabhängiger Verlustfaktor ($\tan \delta$) von PP/FeSi-Compounds. Darstellung der Phasenübergänge (β -, α_1 - und α_2 -Peak) von PP. Die Lage des β -Peaks wurde aus [147] entnommen. (DMA: Heizrate: $3^\circ\text{C}/\text{min}$, Amplitude: $10\mu\text{m}$, Frequenz: 8Hz)

Zu bemerken ist, dass mit zunehmendem Füllgrad die in Abbildung 7.15 dargestellten α - und α' -Peaks ineinander übergehen und mit dem Schmelzbereich überlagert sind, wodurch die Lage des α' -Peaks nicht exakt detektiert werden kann.

Amorphes PMMA zeigt im Temperaturbereich von -30°C bis 150°C den in Abbildung 7.16 dargestellten füllgradabhängigen Verlauf des Verlustfaktors ($\tan \delta$). Das Dämpfungsspektrum weist im betrachteten Temperaturbereich zwei Peaks auf, wobei der durch die Rotation von Methylester-Gruppen verursachte β -Peak mittels DMA nicht eindeutig ermittelt werden kann [57]. Der α -Peak kennzeichnet die auftretenden Relaxationen im Glasübergang von PMMA. Analog zu PP zeigt sich auch hier eine Verschiebung der Temperaturlage und Höhe des α -Peaks in Abhängigkeit vom Füllgrad.

Die Glasübergangstemperatur kann unter Anderem durch Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt werden. Dabei unter-

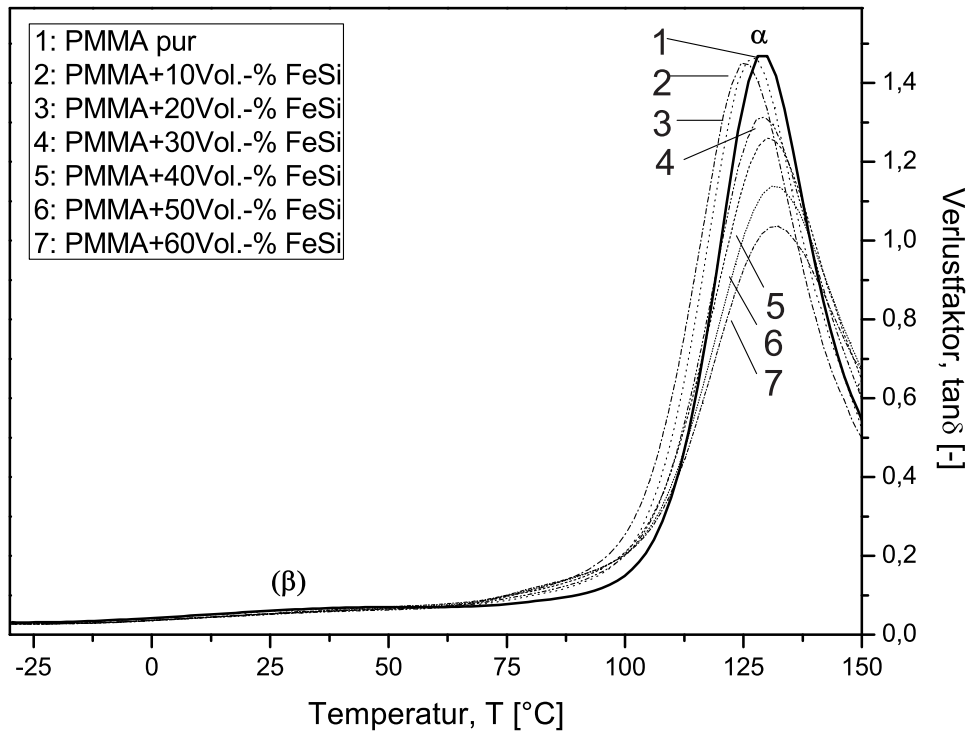


Abb. 7.16: Temperaturabhängiger Verlustfaktor ($\tan \delta$) von PMMA/FeSi-Compounds. Darstellung der Phasenübergänge (β - und α -Peak) von PMMA. Die Lage des β -Peaks wurde aus [147] entnommen. (DMA: Heizrate: $3^\circ\text{C}/\text{min}$, Amplitude: $10\mu\text{m}$, Frequenz: 8Hz).

scheiden sich die ermittelten Werte aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden deutlich [39]. Die in Abbildung 7.15 und 7.16 dargestellten Glasübergangstemperaturen von PP und PMMA wurden anhand DMA und DSC ermittelt und sind füllgradabhängig in Abbildung 7.17 veranschaulicht. Die mit DSC ermittelte Glasübergangstemperatur T_g basiert auf dem endothermen Wärmestrom bei kalorimetrischer Messung und ist geringer als die mit DMA unter dynamischer Biegebelastung gemessene Glasübergangstemperatur. Es kann gezeigt werden, dass unabhängig von der Messmethode mit steigendem Füllgrad, analog zu den Ergebnissen von *Ishida et al.* [150], die Glasübergangstemperatur leicht ansteigt. Die Ergebnisse weisen jedoch keine eindeutige Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Füllgrad auf, wie sie zum Beispiel bei mit Aluminiumpulver gefülltem PMMA von *Cerveny et al.* [151] dargestellt wurde.

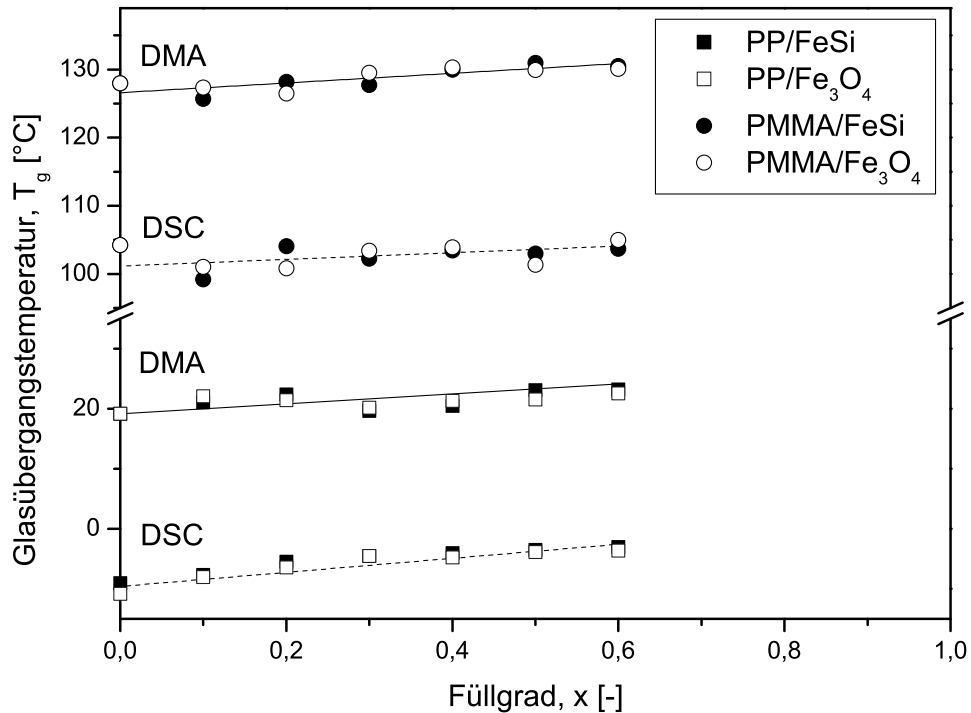


Abb. 7.17: Glasübergangstemperatur T_g von PP und PMMA in Abhängigkeit vom FeSi- und Fe_3O_4 -Füllgrad ermittelt in DMA und DSC. Die Symbole sind Messdaten, die Linien sind gefittet. (DMA: Heizrate: $3^\circ\text{C}/\text{min}$, Amplitude: $10\mu\text{m}$, Frequenz: 8Hz , DSC: Heizrate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$, Atmosphäre: N_2)

7.2.5 Aktivierungsenergie im Glasübergang

Thermisch aktivierte Vorgänge, wie z.B. Struktur- und Phasenumwandlungen thermoplastischer Polymere, sind aufgrund ihrer Relaxationszeiten einer Frequenzabhängigkeit unterworfen, die nachfolgend am Beispiel des Glasübergangs dargestellt werden soll. Durch die Ermittlung des Dämpfungsspektrums im Bereich des Glasübergangs bei mindestens zwei Frequenzen ist es möglich, die Aktivierungsenergie für diesen Phasenübergang zu bestimmen.

Wird der temperaturabhängige Verlustfaktor ($\tan \delta$) bei verschiedenen Frequenzen f ermittelt, so zeigt sich mit Erhöhung der Frequenz eine Verschiebung der Dämpfungspeaks in Richtung höherer Temperaturen (vgl. Abb. 7.18). Der Grund für die frequenzabhängige Verschiebung der Glasübergangstemperatur ist, dass die Erhöhung der Kettenbeweglichkeit bei hohen Frequenzen erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Die dafür notwendige

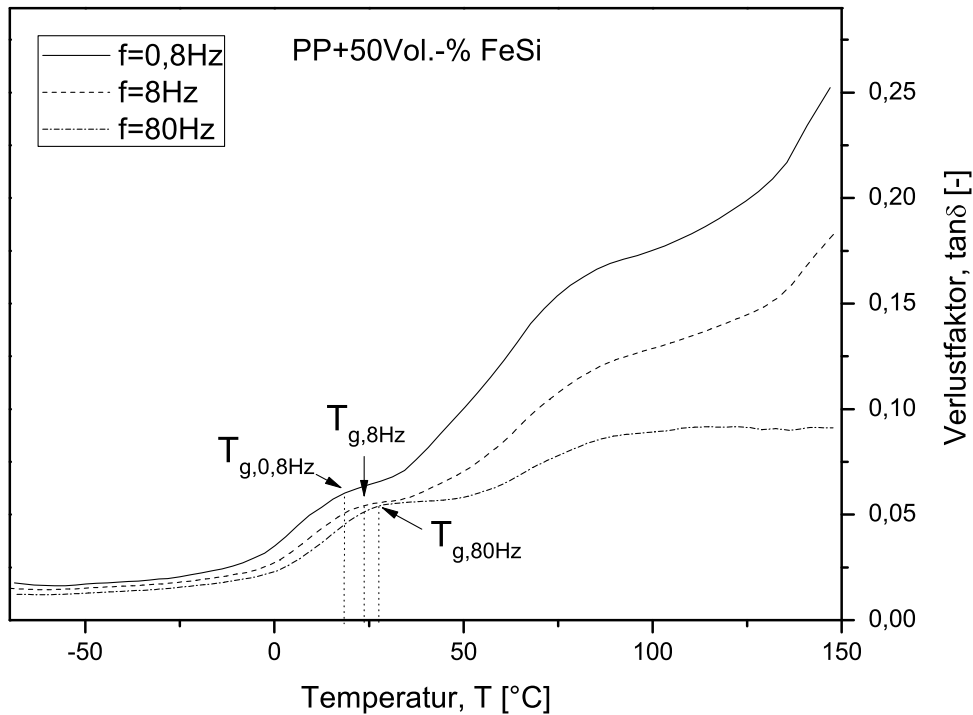


Abb. 7.18: Frequenzabhängigkeit der Dämpfungspeaks beim Glasübergang im Verlustfaktor ($\tan \delta$) für PP+50Vol.-%FeSi. Erhöhung der Glasübergangstemperatur T_g bei ansteigender Frequenz f . (DMA: Heizrate: $3^\circ\text{C}/\text{min}$, Amplitude: $10\mu\text{m}$, Frequenzen: 0,8/8/80Hz)

Energie wird Aktivierungsenergie E_a genannt, die aus dem in Abbildung 7.15 und 7.18 für PP/FeSi-Compounds dargestellten Temperatur- und Frequenzverlauf des Verlustfaktors ($\tan \delta$) unter Verwendung der Formel 2.10 berechnet werden kann. Aufgrund der in Formel 2.10 gezeigten Proportionalität von $\ln(f)$ und $1/T$ kann der in Abbildung 7.19 dargestellte *Arrhenius*-Plot erstellt werden. Die Steigung der Geraden entspricht dem Term (E_a/R) aus dem durch Multiplikation mit der idealen Gaskonstante R direkt die Aktivierungsenergie E_a bestimmt werden kann. Die Aktivierungsenergien im Glasübergang der Compounds sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

Den Ergebnissen in Tabelle 7.3 ist zu entnehmen, dass die Aktivierungsenergie E_a im Glasübergang von PP und PMMA durch Additiv- und Füllstoffzugabe unstetig beeinflusst wird. Die ermittelten Werte liegen im Bereich der Literaturangaben [56, 145]. Die maximale Aktivierungsenergie von PP ist für PP/FeSi und PP/Fe₃O₄ bei einem Füllgrad

von $x=0,5$ zu finden. Eine lineare Abhängigkeit vom Füllgrad ist jedoch nicht zu erkennen, so dass, analog zur Literatur, keine eindeutige Systematik in der füllgradabhängigen Aktivierungsenergie zu finden ist. Ein Grund hierfür ist die in Abschnitt 2.2 beschriebene Verteilung der Relaxationszeiten von Thermoplasten, die zudem durch Additiv- und Füllstoffzugabe beeinflusst wird. Dieser komplexe molekulare Zusammenhang wurde in der vorliegenden Arbeit und der bekannten Literatur nicht untersucht und ist als Anreiz für weiterführende Betrachtungen dieses Sachverhalts zu sehen.

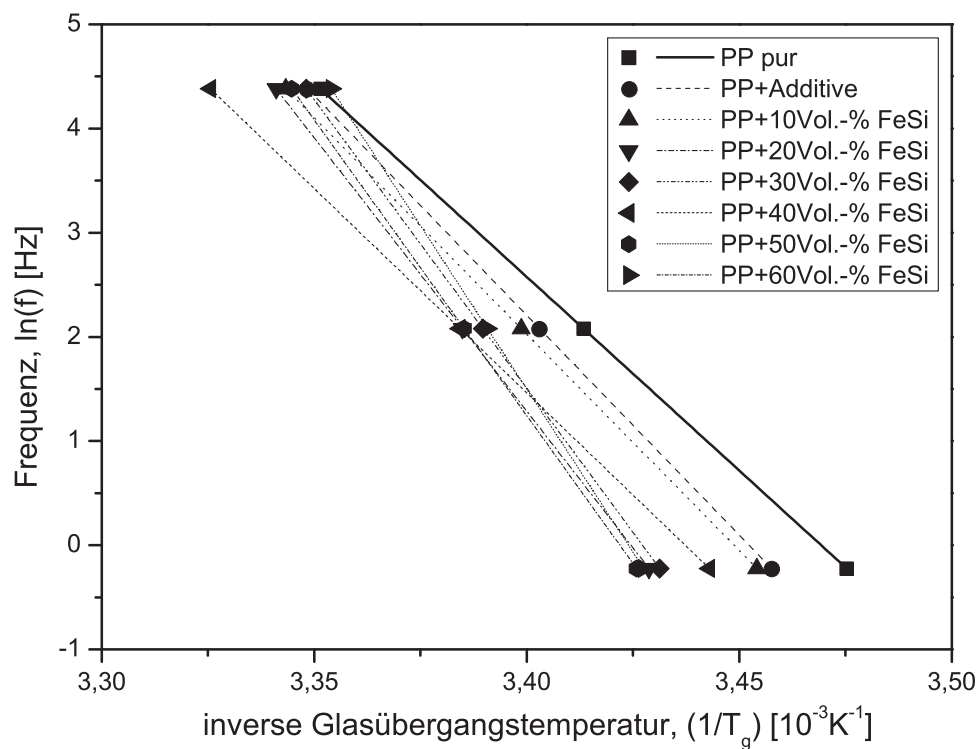


Abb. 7.19: *Arrhenius*-Plot zur Beschreibung des Einflusses von Additiven und FeSi-Partikeln auf die Aktivierungsenergie E_a von PP im Glasübergang (α -Peak). Logarithmische Auftragung der Frequenz f gegen die inverse Peaktemperatur $(1/T_g)$ im Glasübergang. (DMA: Heizrate: $3^\circ C/min$, Amplitude: $10\mu m$, Frequenzen: $0,8/8/80 Hz$)

Tab. 7.3: Einfluss des Volumenanteils von FeSi- und Fe₃O₄-Partikeln auf die Aktivierungsenergie E_a im Glasübergang von PP und PMMA.

Volumenanteil/ Füllstoff	PP E_a [kJ/mol]	PMMA E_a [kJ/mol]
pur	309,3	419,4
+Additive	350,7	443,3
+10Vol.-% FeSi	345,4	365,8
+20Vol.-% FeSi	436,2	362,6
+30Vol.-% FeSi	460,3	417,3
+40Vol.-% FeSi	326,3	423,4
+50Vol.-% FeSi	521,2	380,1
+60Vol.-% FeSi	471,9	386,1
+10Vol.-% Fe ₃ O ₄	338,4	393,4
+20Vol.-% Fe ₃ O ₄	368,1	382,5
+30Vol.-% Fe ₃ O ₄	370,6	383,8
+40Vol.-% Fe ₃ O ₄	359,5	352,0
+50Vol.-% Fe ₃ O ₄	412,0	349,8
+60Vol.-% Fe ₃ O ₄	373,1	309,0

7.3 Funktionelle Compoundeigenschaften

Die funktionellen Eigenschaften eines Compounds werden maßgeblich durch die Eigenschaften und den Füllgrad x der Funktionsfüllstoffe bestimmt. Die verwendeten weichmagnetischen FeSi- und Fe₃O₄-Partikel weisen aufgrund der metallischen Bestandteile im Vergleich zu Thermoplasten weitaus höhere thermische, elektrische und magnetische Leitfähigkeiten auf (vgl. Tab. 4.2). Durch das Compoundieren der Partikel in die Thermoplastmatrix wird das dadurch hergestellte Compound in Abhängigkeit vom Füllgrad ebenfalls mehr oder weniger leitfähig. Die Mechanismen der Leitfähigkeiten von gefüllten Polymeren wurden in Abschnitt 3.1 bereits erläutert.

7.3.1 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften eines mit leitfähigen Partikeln gefüllten Compounds können durch Mechanismen des Wärmetransports beschrieben werden. Anhand der Wärmeleitfähigkeit wird die durch Wärmeleitung aufgenommene oder abgegebene Wärme charakterisiert. Daher ist die Wärmeleitfähigkeit λ neben der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Temperaturleitfähigkeit a eine materialspezifische Kenngröße.

Aufgrund der durch Gitterschwingungen (Phononen) hervorgerufenen thermischen Leitfähigkeit von Thermoplasten sind diese bereits im ungefüllten Zustand thermisch leitfähig. Die Wärmeleitfähigkeit der Compounds wird demnach sowohl vom Thermoplast als auch füllgradabhängig von den eingebrachten Partikeln beeinflusst. Mit steigendem Füllgrad nimmt der Abstand zwischen den Partikeln ab, so dass die Schichtdicke der geringer leitfähigen Thermoplaste zwischen den Partikeln ebenfalls sinkt. Nähern sich die Partikel bis zum gegenseitigen Kontakt an, bilden sich leitende Bahnen im Compound, wodurch die Wärmeleitfähigkeit des Compounds mit dem Füllgrad stärker ansteigt.

In Abbildung 7.20 sind die Wärmeleitfähigkeiten von PP und PMMA bei den untersuchten FeSi- und Fe₃O₄-Füllgraden dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit der Compounds steigt bei geringen Füllgraden zunächst leicht an, da die eingebrachten Partikel trotz gegenseitiger Isolation durch die Thermoplastmatrix eine lokale Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit im Material hervorrufen. Bei Füllgraden $x \geq 0,3$ ist ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit durch die Verringerung des Partikelabstandes mit steigendem Füllgrad zu sehen. Die PP/FeSi-Compounds zeigen bei Füllgraden $x \geq 0,3$ höhere Wärmeleitfähigkeiten als PP/Fe₃O₄. Dies kann direkt mit der Wärmeleitfähigkeit der reinen Füllstoffmaterialien korreliert werden, die bei FeSi höher ist als bei Fe₃O₄. Im betrachteten Füllgradbereich kann durch das Einbringen der Partikel die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu dem ungefüllten Thermoplasten um das 7-fache ($\Delta\lambda \approx 1W/(m\ K)$) gesteigert werden.

Bei Verwendung von fraktionierten Partikeln ist im Gegensatz zu dem nicht fraktionierten Material eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit zu erkennen, die bei einem hohen Füllgrad ($x=0,5$) intensiver ist als bei einem geringen Füllgrad ($x=0,2$). Durch die Fraktionierung ist die statistische Verteilung der Partikel in der Thermoplastmatrix homogener, woraus besonders bei hohen Füllgraden erhöhte Wärmeleitfähigkeiten resultieren.

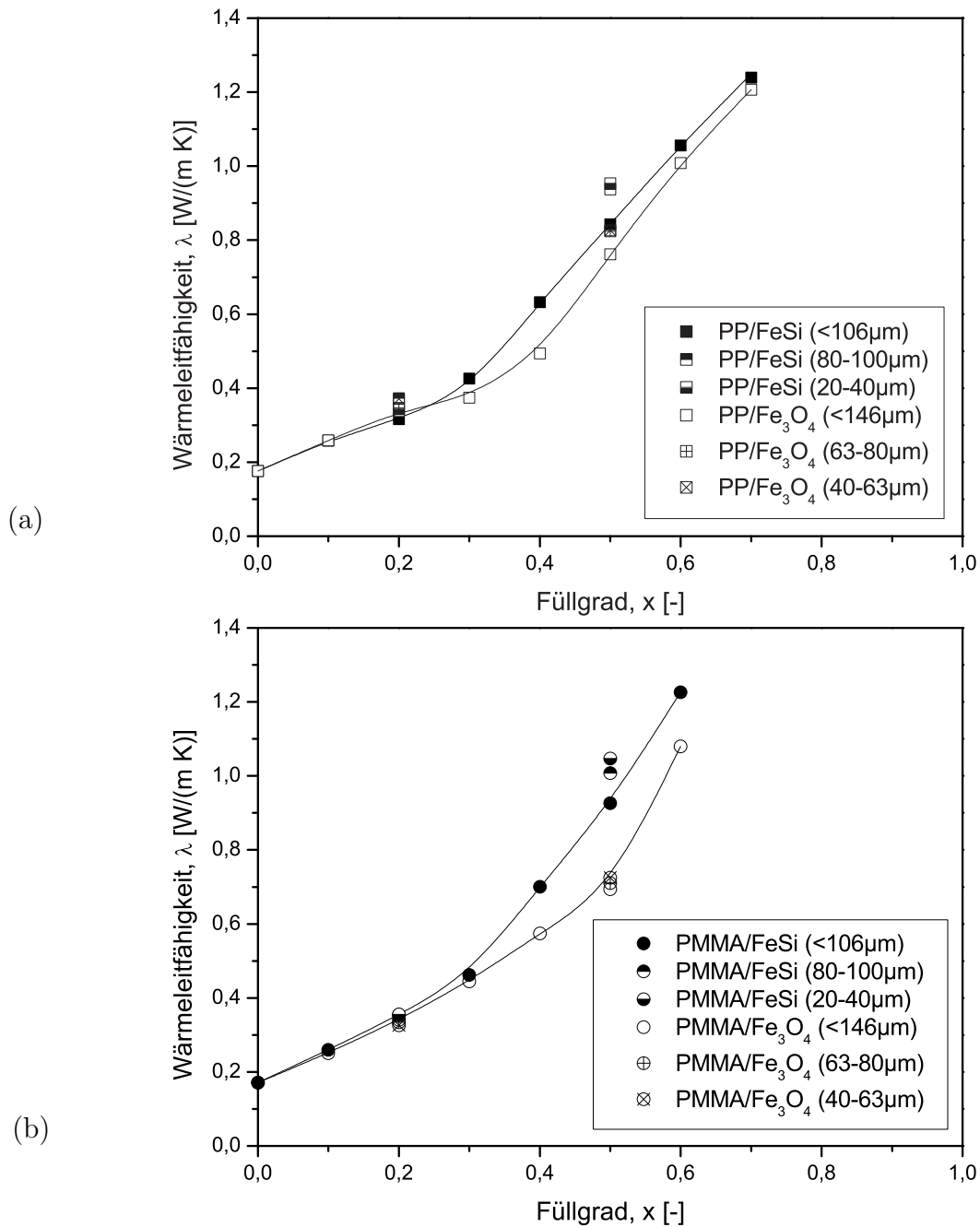


Abb. 7.20: Wärmeleitfähigkeit λ von (a) PP/FeSi- und PP/Fe₃O₄-Compounds sowie (b) PMMA/FeSi- und PMMA/Fe₃O₄-Compounds. Die Symbole sind Messdaten, die Linien sind gefittet. (TCA: Temperatur: 50°C)

Zur mathematischen Beschreibung der füllgradabhängigen Wärmeleitfähigkeit werden die experimentell für PP/FeSi-Compounds ermittelten Werte mit den anhand von Modellansätzen (vgl. Tab. 3.1) beschriebenen Abhängigkeiten in Abbildung 7.21 gegenübergestellt.

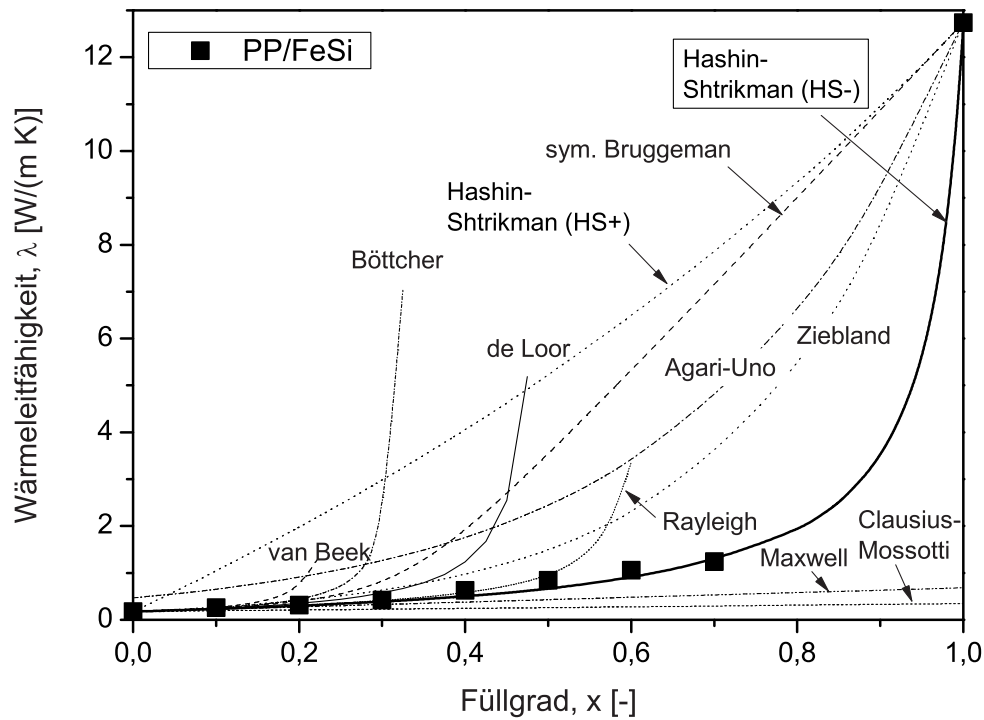


Abb. 7.21: Vergleich theoretischer Modelle mit der experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeit λ von PP/FeSi-Compounds mit $\lambda_{FeSi}=12,74 \text{ W/(m K)}$. Agari-Uno-Modell mit $C_1=1$ und $C_2=2,3$. (TCA: Temperatur: 50°C)

Die in Abbildung 7.21 dargestellten Zusammenhänge zeigen, dass abhängig vom Füllgrad x eine Reihe von theoretischen Modellen für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit von PP/FeSi-Compounds geeignet sind:

- $x \leq 0,1$: van Beek [63]
- $x \leq 0,2$: Böttcher [61], Clausius-Mossotti [65], Agari-Uno [68]
- $x \leq 0,3$: de Loor [62], Maxwell [64]
- $x \leq 0,5$: Rayleigh [59]
- $x \leq 0,7$: Hashin-Shtrikman (HS-) [69]

Die untere Grenze des Modells nach Hashin und Shtrikman bildet in guter Näherung die experimentell ermittelten Zusammenhänge über den betrachteten Füllgradbereich ab. Hierbei ist zu bemerken, dass das Hashin-Shtrikman-Modell den Kontakt der Partikel

nicht berücksichtigt. Das empirische *Agari-Uno*-Modell wurde mit $C_1=1$ und $C_2=2,3$ auf den in Abschnitt 7.2.3 nachgewiesenen konstanten Kristallinitätsgrad K angepasst, zeigt jedoch auch ohne die Anpassung keine Übereinstimmung mit den Messdaten für Füllgrade $x \leq 0,3$. Der Vergleich aller Compounds mit dem *Hashin-Shtrikman*-Modell in Abbildung 7.22 bestätigt die qualitativ für metallgefüllte Polymere in der Literatur beschriebene Übereinstimmung mit der mathematischen Formulierung durch die im *Hashin-Shtrikman*-Modell (HS-) dargestellte Mischungsregel nach *Knappe* [21]

$$\lambda_C = \lambda_T \frac{2\lambda_T + \lambda_F - 2x(\lambda_T - \lambda_F)}{2\lambda_T + \lambda_F + x(\lambda_T - \lambda_F)} \quad (7.6)$$

mit λ_T , λ_F und λ_C als Wärmeleitfähigkeit des Thermoplasten, des Füllstoffs und des Compounds sowie dem Füllgrad x .

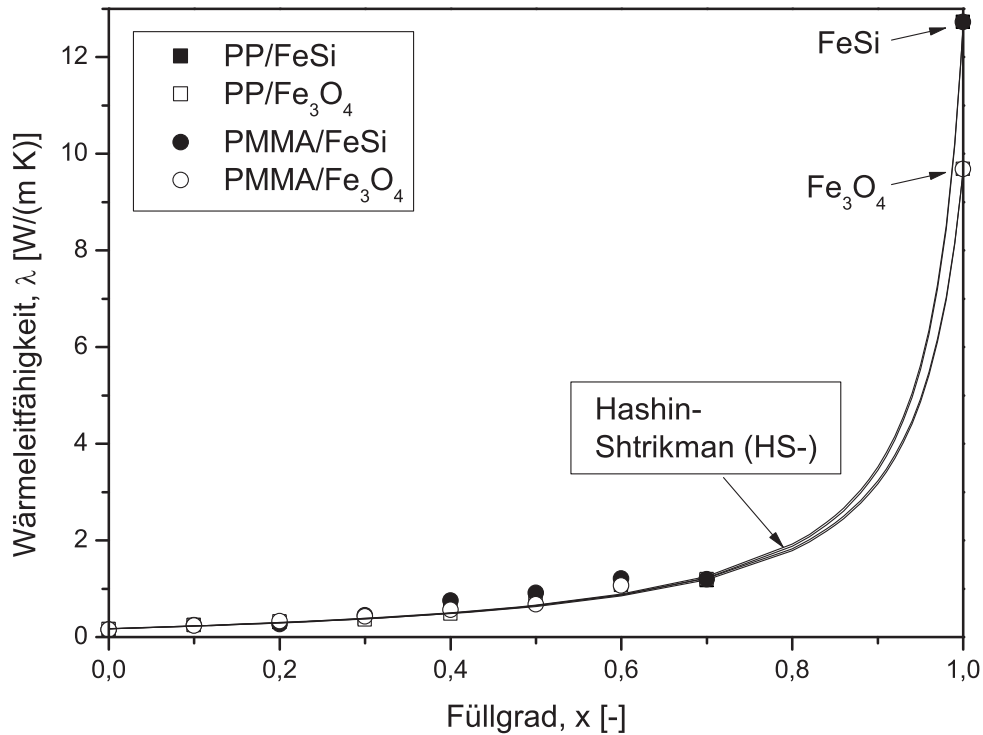


Abb. 7.22: Vergleich der experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeit λ (Symbole) mit der unteren Grenze des *Hashin-Shtrikman*-Modells (Linien) für alle untersuchten Compounds mit $\lambda_{FeSi}=12,74W/(m K)$ und $\lambda_{Fe_3O_4}=9,7W/(m K)$. (TCA: Temperatur: $50^\circ C$)

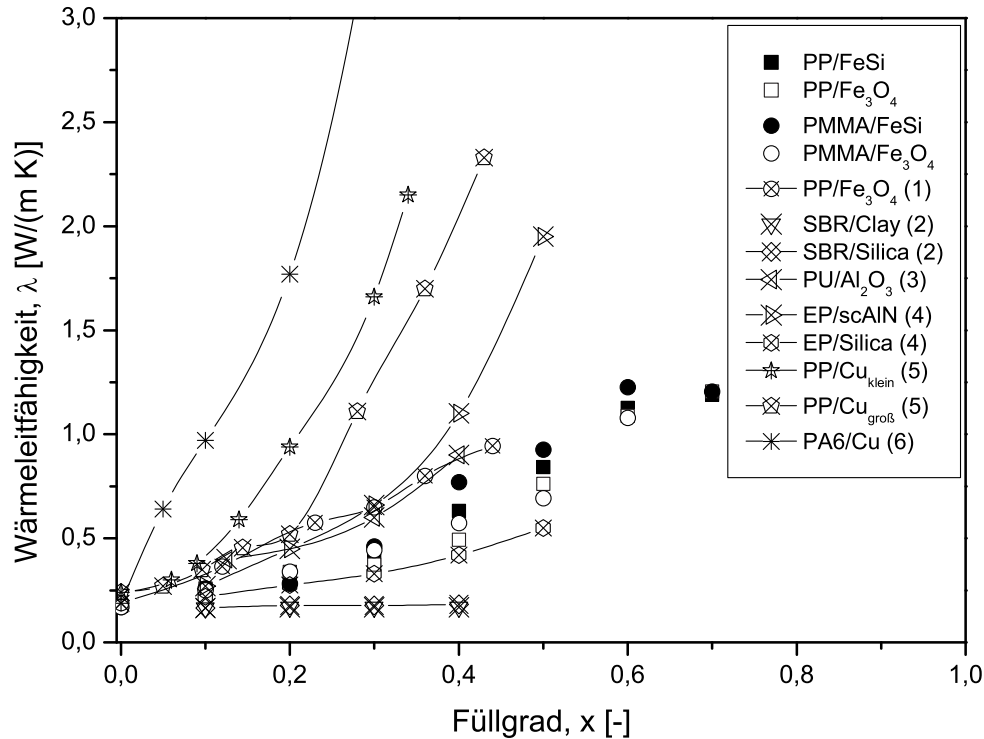


Abb. 7.23: Vergleich der Wärmeleitfähigkeit λ aus den experimentell ermittelten Messdaten und der Literatur. Die gekreuzten Symbole sind Literaturangaben, die Linien dienen der Visualisierung. (Literaturnachweis: (1)=[152], (2)=[153], (3)=[154], (4)=[155], (5)=[70], (6)=[156])

In Abbildung 7.23 ist der Vergleich der experimentell ermittelten Messdaten mit Literaturwerten dargestellt. Die von *Weidenfeller et al.* [152] publizierten Werte für die Wärmeleitfähigkeit von PP/Fe₃O₄-Compounds stimmen in guter Näherung mit den Messwerten überein. Es handelt sich hierbei um exakt die gleichen Füllstoffpartikel, jedoch unterscheiden sich die PP-Typen. Compounds, die Füllstoffe mit höherer Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{Cu}=370\text{W}/(\text{m K})$, $\lambda_{Al}=221\text{W}/(\text{m K})$) enthalten, zeigen erwartungsgemäß höhere Wärmeleitfähigkeiten. Füllstoffe mit geringerer Wärmeleitfähigkeit weisen auch im Compound entsprechend niedrigere λ -Werte auf. Am Beispiel von Cu-Partikeln mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilungen ($d_{50}=25$ bzw. $250\mu\text{m}$) kann nach *Boudenne et al.* [70] die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei Verringerung der Partikelgröße erwartet werden. Ähnliche Abhängigkeiten wurden bei den zuvor in Abbildung 7.20 dargestellten Zusammenhängen mit fraktionierten FeSi- und Fe₃O₄-Partikeln ermittelt.

7.3.2 Elektrische Eigenschaften

Neben den thermischen Eigenschaften werden auch die elektrischen Eigenschaften von Thermoplasten durch das Einbringen leitfähiger Partikel beeinflusst.

In Abbildung 7.24 ist der elektrische Volumenwiderstand von FeSi- und Fe₃O₄-gefülltem PP und PMMA in Abhängigkeit vom Füllgrad dargestellt. Der Volumenwiderstand der verwendeten Compounds nimmt bei mittleren Füllgraden $0,3 \leq x \leq 0,5$ um bis zu 7 Zehnerpotenzen ab. Dieser Bereich wird als *Perkolationsschwelle* bezeichnet und kennzeichnet die auf dem Kontakt der Partikel basierende Ausbildung leitfähiger Partikelbahnen im Compound, wodurch die elektrische Leitfähigkeit des Materials sprunghaft ansteigt. In der Literatur wird dieser Effekt als Interkonnektivität beschrieben [152]. Mit weiterer Erhöhung des Füllgrades bleibt der Volumenwiderstand nahezu konstant, obwohl die Anzahl der Kontaktstellen zwischen den Partikeln und somit die Anzahl der leitenden Bahnen weiter zunimmt. In Abbildung 7.24 sind zwei Besonderheiten der PP/FeSi- und PMMA/Fe₃O₄-Compounds zu sehen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Mit Ausnahme der PMMA/Fe₃O₄-Compounds liegt die *Perkolationsschwelle* des elektrischen Volumenwiderstandes bei Füllgraden zwischen $0,4 \leq x \leq 0,5$. Bei den PMMA/Fe₃O₄-Compounds sinkt der Volumenwiderstand bereits bei Füllgraden $0,3 \leq x \leq 0,4$ ab. Diese Anomalie lässt auf die Ausbildung leitender Bahnen im Compound bereits bei Füllgraden von $0,3 \leq x \leq 0,4$ schließen. Elektrisch leitende Bahnen entstehen, wenn die Partikel nicht vollständig von der elektrisch isolierenden Thermoplastmatrix umschlossen sind. Ein gegensätzlicher Effekt zeigt sich bei den PP/FeSi-Compounds, die bei hohen Füllgraden $x \geq 0,5$ im Vergleich zu den anderen Compounds einen um drei Zehnerpotenzen höheren Volumenwiderstand und damit geringere elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Die beschriebenen Grenzfälle sind auf die unterschiedlichen Viskositäten der Thermoplastschmelzen und die Form der Partikel zurückzuführen. Das niedrigviskose PP umschließt während des Compoundier- und Spritzgussprozesses die sphärischen FeSi-Partikel in erhöhtem Maße, wodurch diese auch bei hohen Füllgraden vermehrt von einer dünnen PP-Hülle umschlossen sind (vgl. Abb. 6.7). Dies führt zu einer reduzierten Abnahme des elektrischen Volumenwiderstands im Compound.

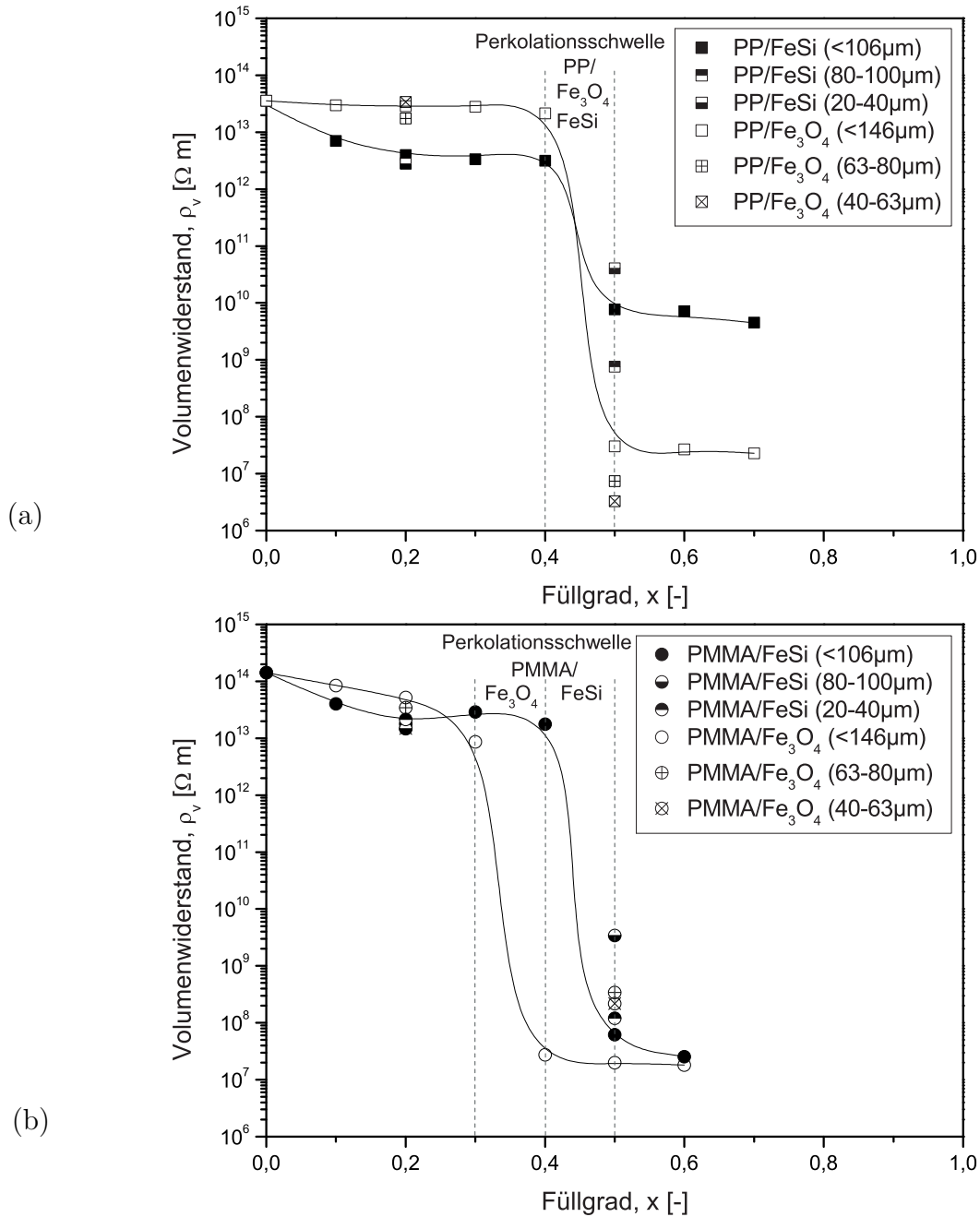


Abb. 7.24: Volumenwiderstand ρ_V von (a) PP/FeSi- und PP/Fe₃O₄-Compounds sowie (b) PMMA/FeSi- und PMMA/Fe₃O₄-Compounds. Linien sind gefittet. (Widerstandsmessung: Temperatur: 25°C, Spannung: 0,1V, Probendicke: 2mm)

Bei den PMMA/Fe₃O₄-Compounds werden die Fe₃O₄-Partikel aufgrund der im Vergleich zu PP hohen Viskosität von PMMA schlechter dispergiert. Durch die irreguläre Partikelform der Fe₃O₄-Partikel wird ein Kontakt bei geringen Füllgraden zusätzlich begünstigt.

Hinsichtlich der Abhängigkeit von der Partikelgröße ist in Abbildung 7.24 erwartungsgemäß unterhalb der *Perkolationsschwelle* ($x=0,2$) kein signifikanter Einfluss der Partikelgröße zu finden. Oberhalb der *Perkolation* ($x=0,5$) treten differenzierte Abhängigkeiten auf, die aufgrund der Vielfältigkeit an Einflussfaktoren nicht eindeutig beschrieben werden können [70]. Die Anzahl der Partikelkontakte ist lediglich statistisch mit der Ausbildung leitender Bahnen im Compound verknüpft. In Bezug auf eine konstante Probenhöhe h sind bei kleinem Partikeldurchmesser d mehr Kontakte für die Ausbildung leitender Bahnen notwendig als bei großem Partikeldurchmesser. Die zur Ausbildung leitender Bahnen erforderliche minimale Partikelanzahl N ist somit indirekt proportional zum Partikeldurchmesser d [70]:

$$N = \frac{h}{d} \quad (7.7)$$

Dem gegenüber steht die geringe spezifische Oberfläche großer Partikel, wodurch diese leichter von der Thermoplastschmelze umhüllt werden, und somit die Ausbildung leitender Bahnen zur Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit erschwert wird. Andererseits kann durch die Agglomeration kleiner Partikel ein scheinbar größeres Partikel entstehen, welches ebenfalls eine relativ geringe spezifische Oberfläche aufweist.

Die elektrische Leitfähigkeit κ stellt den Kehrwert des Volumenwiderstandes ρ_v dar, und kann daher aus den in Abbildung 7.24 dargestellten füllgradabhängigen Volumenwiderständen berechnet werden (vgl. Formel 3.4). In Abbildung 7.25 sind die für PP/FeSi-Compounds erzielten füllgradabhängigen Leitfähigkeiten mit theoretischen Modellen vergleichend dargestellt.

Der Vergleich zeigt lediglich auf den ersten Blick eine gute Übereinstimmung der Messdaten sowohl mit dem Modell von *Ziebland* [67], als auch dem angepassten *Agari-Uno*-Modell [68] mit den Konstanten $C_1=9 \cdot 10^{-16}$ und $C_2=2,3$. Die beiden Modelle sind in der dargestellten Konstellation exakt deckungsgleich. Weiterhin erscheint eine Beschreibung durch die untere Grenze des *Hashin-Shtrikman*-Modells (HS-) [69], und bis zu Füllgraden $x \leq 0,3$ durch das *sym. Bruggeman*-Modell [60], möglich. Anhand der Ausschnittvergrößerung in Abbildung 7.25 wird jedoch deutlich, dass die Messdaten durch keines der theoretischen Modelle beschrieben werden können. Der Grund hierfür ist, dass die betrachteten Modelle den Kontakt der Partikel nicht oder nicht ausreichend berücksichtigen.

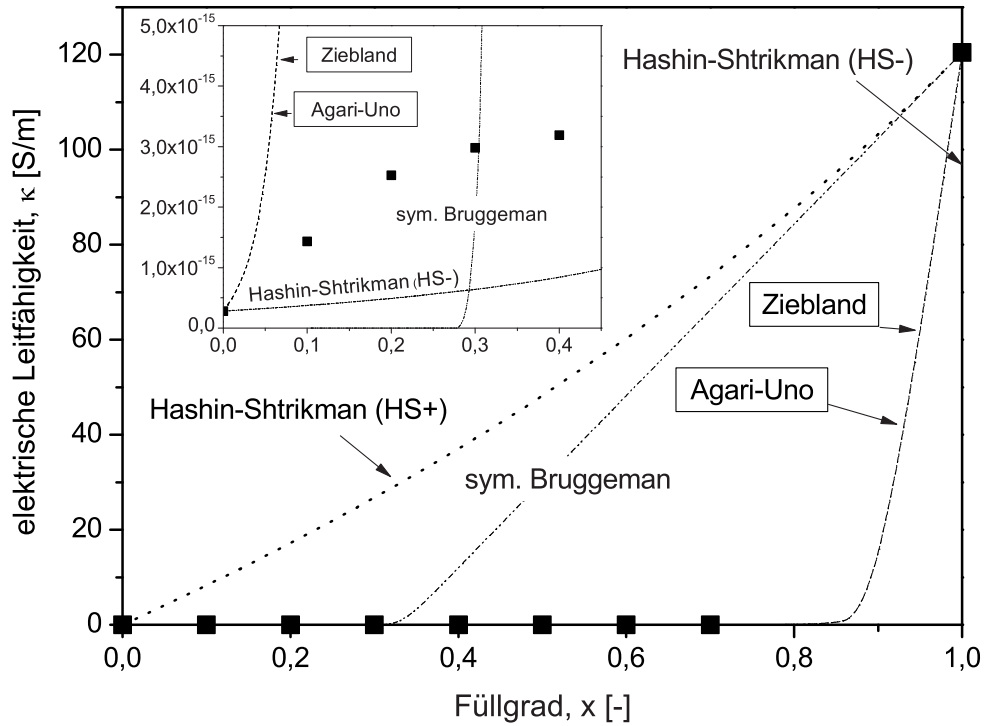


Abb. 7.25: Vergleich theoretischer Modelle mit der experimentell ermittelten elektrischen Leitfähigkeit κ von PP/FeSi-Compounds mit $\kappa_{FeSi} = 120,48 \text{ S/m}$. *Agari-Uno*-Modell mit $C_1 = 9 \cdot 10^{-16}$ und $C_2 = 2,3$. In der Ausschnittvergrößerung ist keine Übereinstimmung mit den Modellen zu erkennen. (Widerstandsmessung: Temperatur: 25°C , Spannung: $0,1\text{V}$, Probendicke: 2mm)

Die in Tabelle 3.1 dargestellten Modellansätze sind somit aufgrund der markanten elektrischen *Perkolation* nicht für die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeitswerte im Perkulationsbereich anwendbar. Aus diesem Grund wurde versucht, die relative Leitfähigkeit

$$\kappa_r = \kappa_C / \kappa_T \quad (7.8)$$

aus der Leitfähigkeit κ_C des Compounds und κ_T des Thermoplasten mittels Formel 3.5 nach *Boudenne et al.* [70] beschriebenen Ansatzes abzubilden. Die Messwerte folgen jedoch nicht der durch den Ansatz festgelegten Abhängigkeit. Daher wurden, basierend auf einer *sigmoidalen Boltzmann*-Verteilung, eine mathematische Beschreibung erarbeitet, mit der die *Perkolationsschwelle* in erster Näherung beschreibbar ist:

$$\log(\kappa_r) = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_k)/s}} + A_2 \quad (7.9)$$

Die Konstanten A_1 und A_2 in Formel 7.9 beschreiben die angenäherten Plateauwerte bei geringen und hohen Füllgraden, x_k kennzeichnet den kritischen Füllgrad am Wendepunkt der *Perkolation*. Der Parameter s gibt die Steigung der elektrischen *Perkolation* wieder. Für die untersuchten Compounds konnten somit die in Tabelle 7.4 beschriebenen Parameter ermittelt werden.

Tab. 7.4: Modellierung der relativen elektrischen Leitfähigkeit κ_r nach Formel 7.9.

Parameter	A_1	A_2	x_k	s
PP/FeSi	0,67	3,8	0,45	0,02
PP/Fe ₃ O ₄	0,07	6,16	0,45	0,012
PMMA/FeSi	0,53	6,75	0,45	0,018
PMMA/Fe ₃ O ₄	0,22	6,88	0,33	0,018

Mit Ausnahme von PMMA/Fe₃O₄ liegt der kritische Füllgrad am Wendepunkt der *Perkolation* bei $x_k = 0,45$. Dies stellt eine erhebliche Abweichung von der in Abschnitt 3.1 beschriebenen elektrischen *Perkolation* bei $x=0,33$ dar. PMMA/Fe₃O₄ zeigt hingegen eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert.

In Abbildung 7.26 sind die nach dem Ansatz berechneten relativen elektrischen Leitfähigkeiten (Linien) mit den Messdaten und Literaturwerten vergleichend dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell ermittelten Werte. Lediglich bei Füllgraden unterhalb der *Perkolationsschwelle* treten Abweichungen gegenüber den Messdaten auf.

Die Messdaten zeigen, analog zum Volumenwiderstand ρ_V , im Bereich der *Perkolationsschwelle* eine sprunghafte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Compounds um bis zu sieben Zehnerpotenzen ($\log(\kappa_r) \approx 7$). Zu beachten ist die im Vergleich zum Referenzmaterial (PP/Fe₃O₄) verschobene *Perkolationsschwelle* und relative elektrische Leitfähigkeit aus der Literatur [152]. Ein Vergleich der Schmelzeindices der PP-Typen aus der Literatur (MFI([152])=12g/10min) und Tabelle 4.1 (MFI=52g/10min) zeigt deutliche Unterschiede in der Fließfähigkeit der Materialien, wodurch unterschiedliche Dispergiereigenschaften resultieren, die sich in den Compouneigenschaften widerspiegeln. Des Weiteren wurden unterschiedliche Compoundierverfahren (Extrusion, Kneten) verwendet, so dass die Ver-

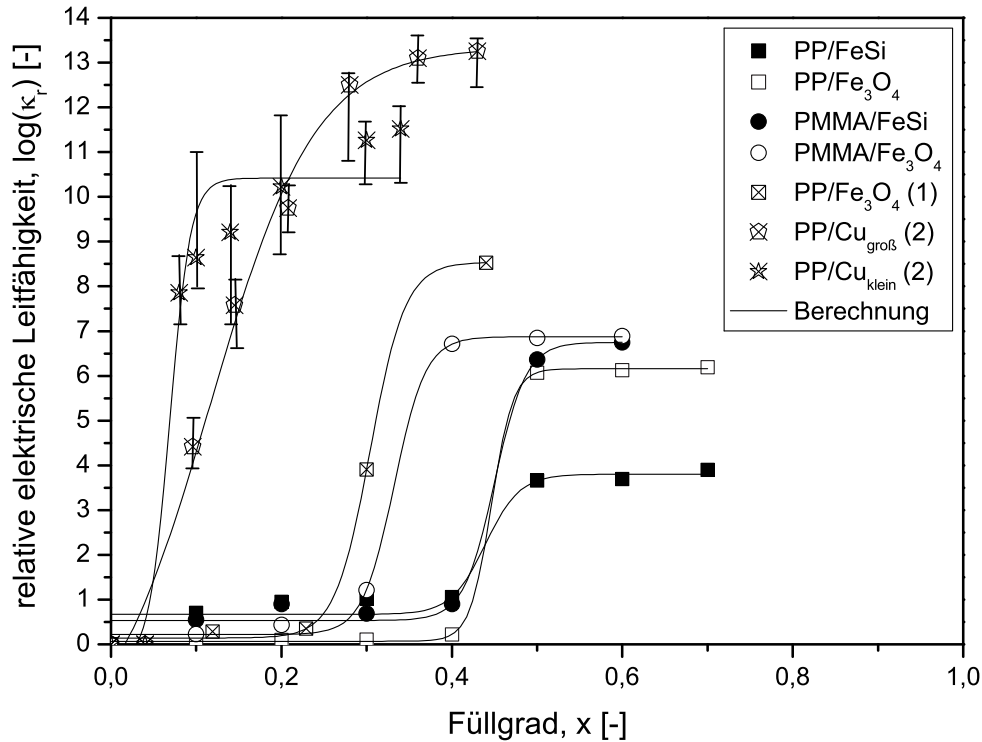


Abb. 7.26: Vergleich der experimentell ermittelten relativen elektrischen Leitfähigkeit κ mit Literaturdaten und der Berechnung nach Formel 7.9. Die gekreuzten Symbole sind Literaturangaben, die Linien sind nach Formel 7.9 gefittet. (Literaturnachweis: (1)=[152], (2)=[70])

gleichbarkeit zusätzlich eingeschränkt ist. Aufgrund der *Perkolation* bei höheren Füllgraden ist von einer homogenen Durchmischung des gekneteten Materials auszugehen. Die unterschiedlichen relativen elektrischen Leitfähigkeiten ergeben sich aus der Leitfähigkeit der PP-Typen. Eine weitere Verringerung des kritischen Füllgrades im Bereich der *Perkolation* und Erhöhung von κ_r ist in der Literatur [70] beispielsweise für kupfergefülltes PP mit unterschiedlichen Partikelgrößen gezeigt und in Abbildung 7.26 dargestellt.

7.3.3 Magnetische Eigenschaften

Die in Thermoplastmatrices eingebrachten weichmagnetischen FeSi- und Fe_3O_4 -Partikel verleihen dem erzeugten Compound eine erhöhte magnetische Permeabilität. Zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens ist nachfolgend die füllgradabhängige Maximalpermeabilität μ_{max} in Abbildung 7.27 dargestellt.

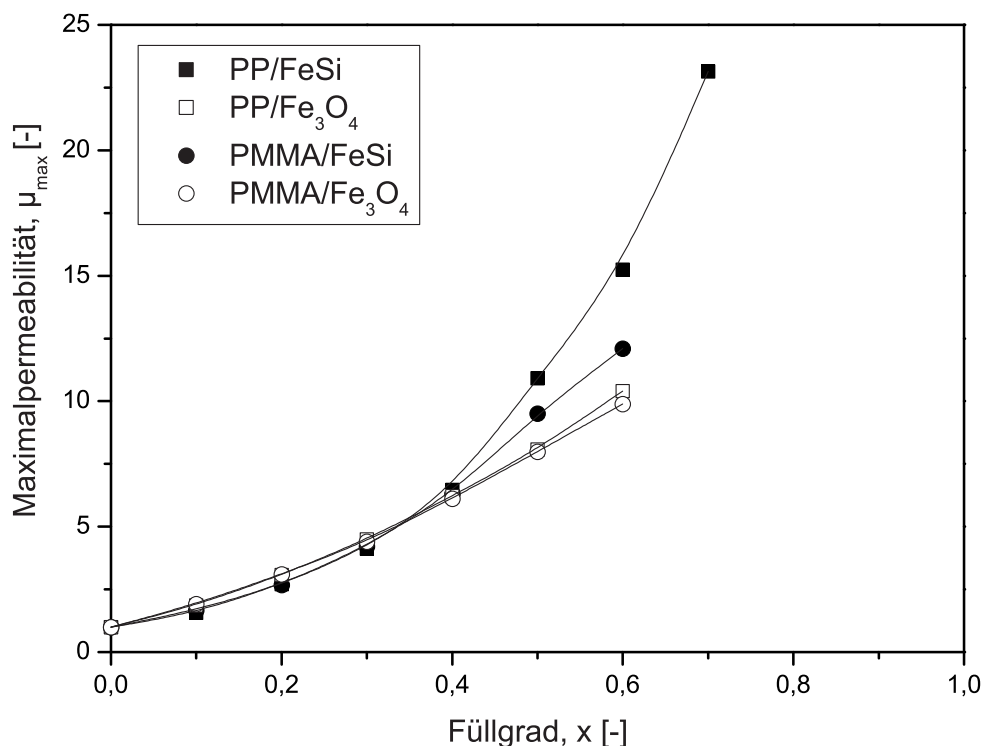


Abb. 7.27: Füllgradabhängige Maximalpermeabilität μ_{max} von FeSi- und Fe_3O_4 -gefülltem PP und PMMA. (Hysteresemessung: Temperatur: 25°C , Frequenz: 1Hz)

Mit Erhöhung des Füllgrades steigt die Maximalpermeabilität abhängig von der Thermoplast/Partikel-Kombination unterschiedlich stark an und wird durch Füllstoffzugabe von $\mu_{max,T}=1$ des reinen Thermoplasten auf maximal $\mu_{max,C}=23,14$ (bei PP+70Vol.-%FeSi) gesteigert. Während die Maximalpermeabilität der Fe_3O_4 -gefüllten Compounds nahezu unabhängig vom thermoplastischen Matrixmaterial zu sein scheint, zeigt sich bei PP/FeSi im Vergleich zu PMMA/FeSi eine deutliche Zunahme von μ_{max} bei Füllgraden $x>0,3$. Da die Maximalpermeabilität unabhängig von der Art der Thermoplastmatrix ($\mu_{max,T}=1$) ist und die Füllstoffeigenschaften vergleichbar sind, ist der Einfluss der Partikelverteilung

ein entscheidendes Indiz für die unterschiedlichen Permeabilitätsdaten. Das niedrigviskose PP bewirkt aufgrund der relativ hohen Fließfähigkeit eine erhöhte Dispergierung der FeSi-Partikel in der Thermoplastmatrix (vgl. Schliffbilder in Abb. 6.9), wodurch ein homogener magnetischer Fluss ausgebildet werden kann. Ein Vergleich der experimentell ermittelten Maximalpermeabilität von PP/FeSi mit theoretischen Modellansätzen zeigt in Abbildung 7.28 eine ausreichende Übereinstimmung mit dem Modell nach *Bruggeman* [60].

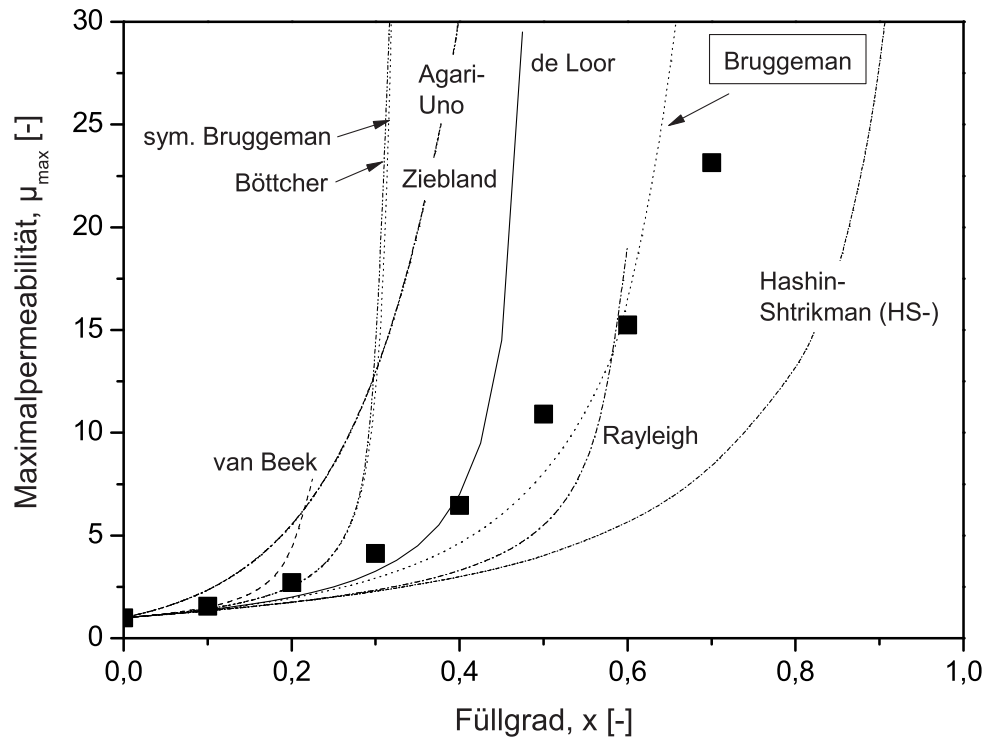


Abb. 7.28: Vergleich theoretischer Modelle mit der experimentell ermittelten Maximalpermeabilität μ_{max} von PP/FeSi-Compounds. (Hysteresemessung: Temperatur: 25°C , Frequenz: 1Hz , $\mu_{max,FeSi}=5000$)

Bei Füllgraden $x \leq 0,2$ ist eine Beschreibung der Messdaten mit dem *sym. Bruggeman*-[60] und *Böttcher*-Modell [61] möglich. Der Modellansatz nach *de Loor* [62] zeigt gute Übereinstimmungen bei Füllgraden $x \leq 0,4$. Weiterhin ist zu bemerken, dass die ermittelten Permeabilitätswerte zwischen den Grenzen des *Hashin-Shtrikman*-Modells [69] liegen. Das mit $C_1=1$ und $C_2=2,3$ auf die Permeabilitätsgrenzen bei ungefülltem PP ($\mu_{max,PP}=1$) und reinem FeSi ($\mu_{max,FeSi}=5000$) angepasste *Agari-Uno*-Modell [68] zeigt erhebliche Abweichungen von den experimentell ermittelten Werten.

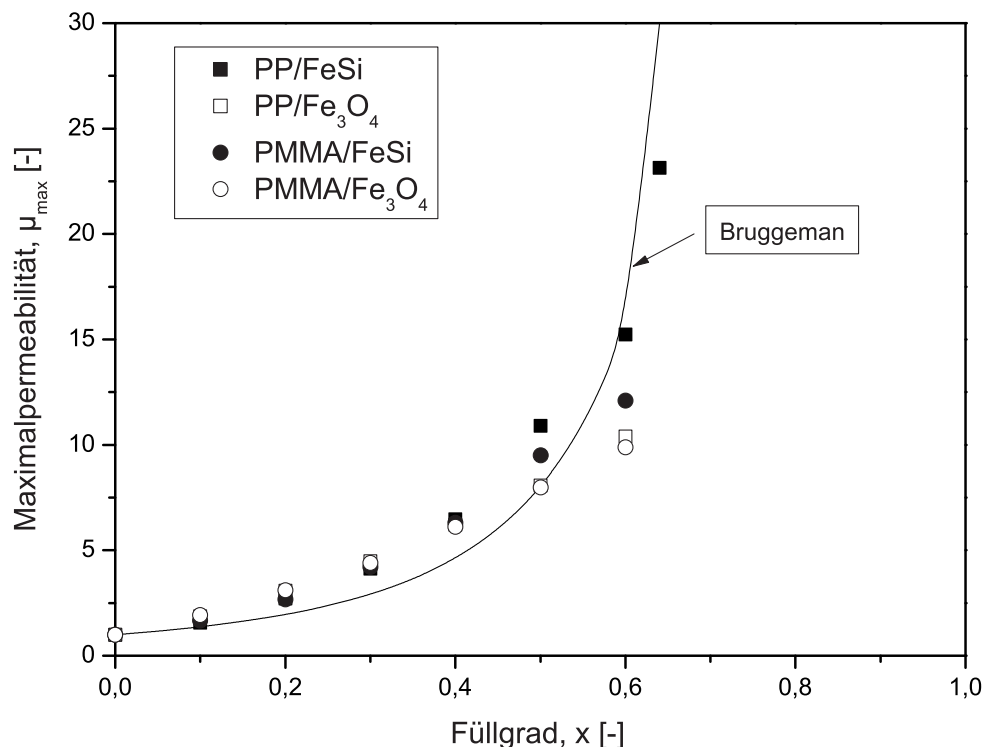


Abb. 7.29: Vergleich der experimentell ermittelten Maximalpermeabilität μ_{\max} aller Compounds mit dem Modell nach *Bruggeman*. (Hysteresemessung: Temperatur: 25°C , Frequenz: 1Hz)

In Abbildung 7.29 sind die Maximalpermeabilitäten der verwendeten Compounds im Vergleich zum *Bruggeman*-Modell dargestellt. Unter der Voraussetzung, dass die Maximalpermeabilität der Füllstoffpartikel $\mu_{\max,F}$ um ein Vielfaches größer als die der Thermoplaste ($\mu_{\max,T} = 1$) ist, lässt sich die füllgradabhängige Änderung der Maximalpermeabilität in guter Näherung durch das *Bruggeman*-Modell beschreiben, das jedoch keinerlei Informationen über die Maximalpermeabilität der Compounds enthält und somit die durch das Partikelmaterial bedingten Permeabilitätsunterschiede nicht zu beschreiben vermag.

Die Maximalpermeabilität μ_{\max} ist, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, aus der Hysteresekurve zu ermitteln. Die Hysteresekurve stellt die zeitabhängige Änderung der Feldstärke H_m und der Polarisation J dar, aus denen die magnetischen Kenngrößen bestimmt werden können. Abbildung 7.30 zeigt das unterschiedliche Hystereseverhalten von FeSi- und Fe₃O₄-gefülltem PP.

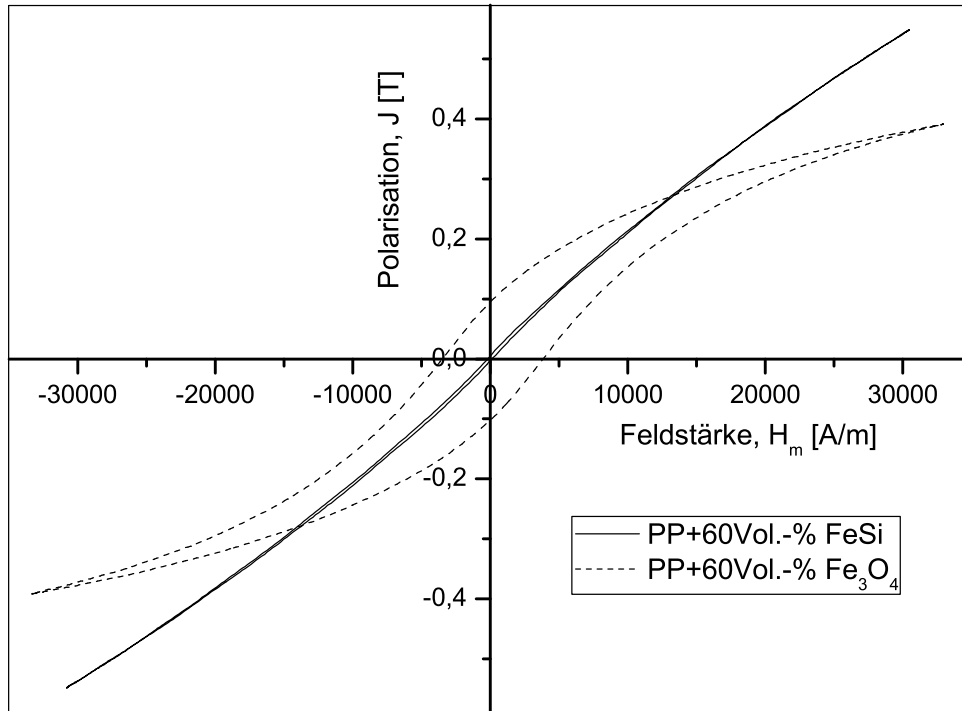


Abb. 7.30: Vergleich experimentell ermittelter Hysteresekurven von PP+60Vol.-%FeSi und PP+60Vol.-%Fe₃O₄. (Hysteresemessung: Temperatur: 25°C, Frequenz: 1Hz)

Der Flächeninhalt der Hysteresekurve beschreibt die auftretenden magnetischen Verluste, die bei PP/FeSi deutlich geringer sind als bei PP/Fe₃O₄. Des Weiteren erreicht PP/FeSi im Vergleich zu PP/Fe₃O₄ eine relativ hohe Polarisation J bei geringer Feldstärke H_m , so dass weniger Energie in Form der Feldstärke zur Magnetisierung benötigt wird.

Die Einflüsse der mittleren Partikelgröße d_{50} auf die magnetische Verlustleistung P , die Koerzitivfeldstärke H_c und die Maximalpermeabilität μ_{max} sind in den Abbildungen 7.31 und 7.32 für PP+20Vol.-%FeSi exemplarisch dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich die folgenden Abhängigkeiten der magnetischen Eigenschaften von der mittleren Partikelgröße d_{50} :

- Magnetische Verlustleistung: $P \sim (1/d_{50})$
- Koerzitivfeldstärke: $H_c \sim (1/d_{50})$
- Maximalpermeabilität: $\mu_{max} \sim d_{50}$

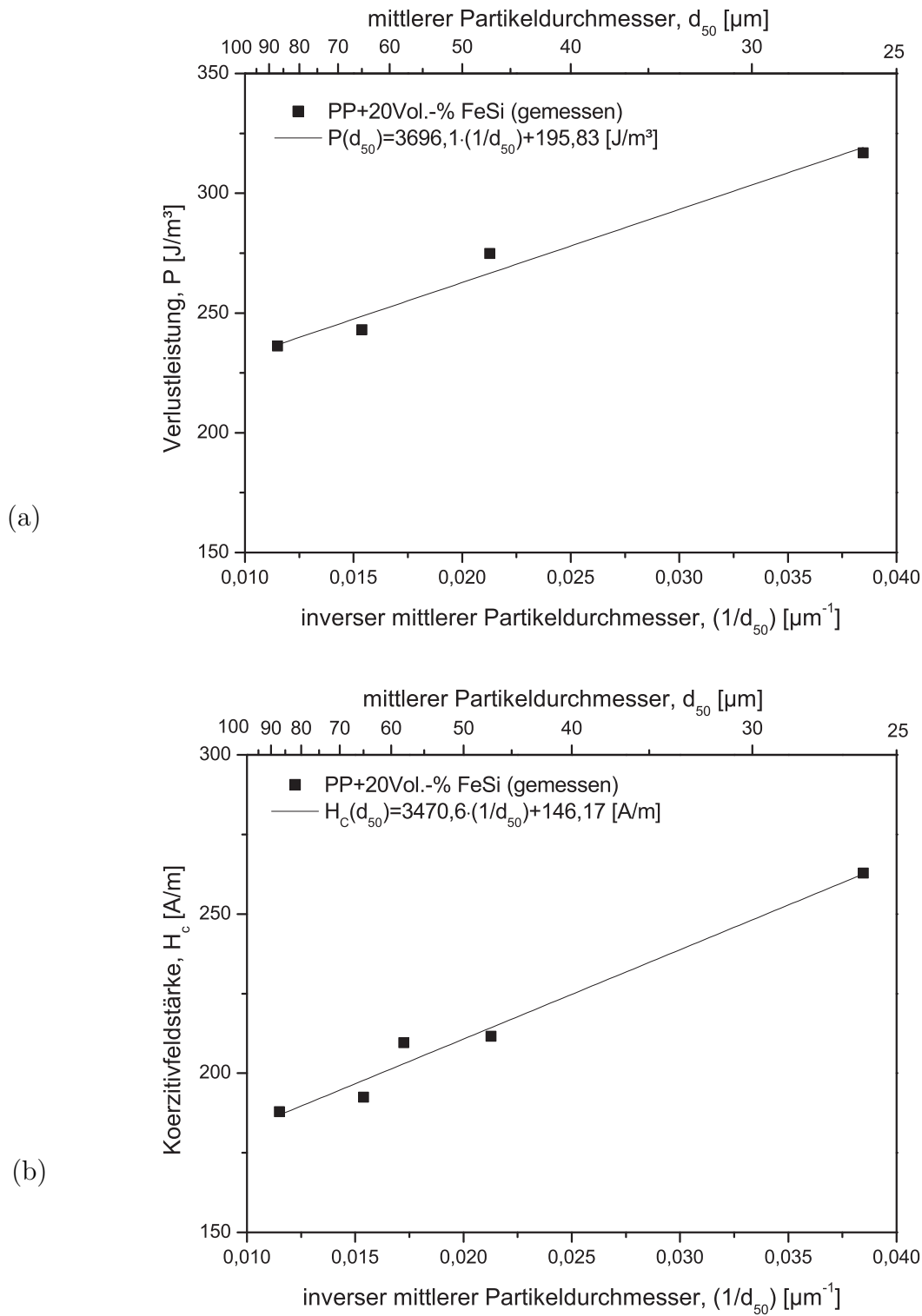


Abb. 7.31: Einfluss des mittleren Partikeldurchmessers d_{50} auf (a) die Verlustleistung P sowie (b) die Koerzitivfeldstärke H_c von PP+20Vol.-%FeSi. (Hysteresemessung: Temperatur: 25°C , Frequenz: 1Hz)

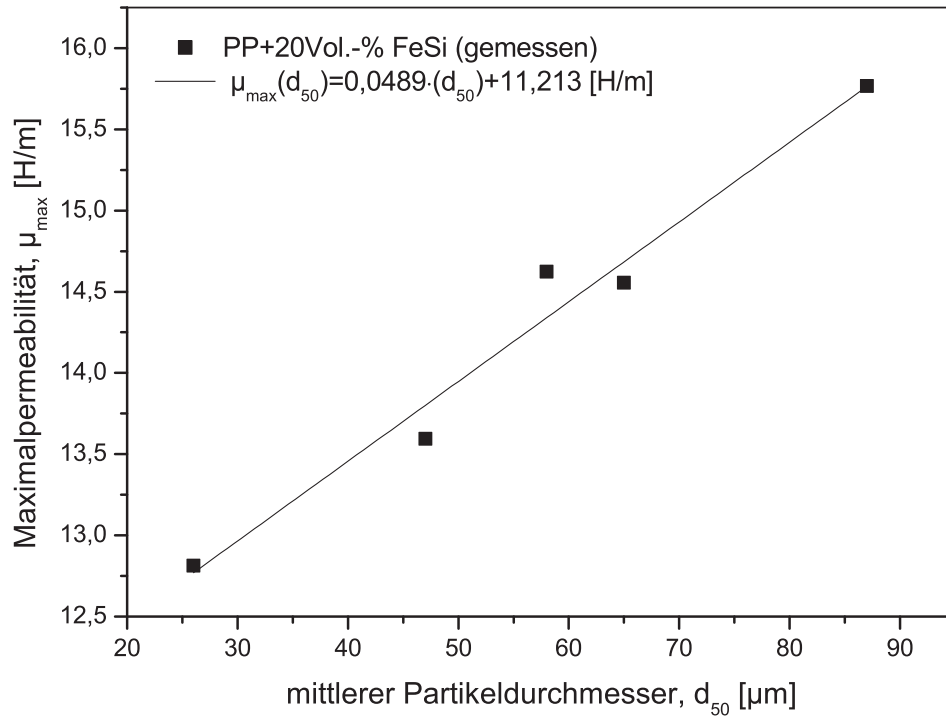


Abb. 7.32: Einfluss des mittleren Partikeldurchmessers d_{50} auf die Maximalpermeabilität μ_{max} von PP+20Vol.-%FeSi. (Hysteresemessung: Temperatur: 25°C, Frequenz: 1Hz)

Kleine Partikel erhöhen demnach die magnetischen Verluste und die Koerzitivfeldstärke, wobei die Maximalpermeabilität absinkt. Der Zusammenhang zwischen Feldstärke und Permeabilität wird anhand Formel 3.10 deutlich. Die Proportionalität zwischen Koerzitivfeldstärke und reziproken mittleren Partikeldurchmesser ($1/d_{50}$) gibt die in Abbildung 3.2 von Herzer [74] ermittelten Abhängigkeiten für Mikropartikel wieder. Eine Erklärung hierfür ist, dass bei konstantem Füllgrad und abnehmendem mittleren Partikeldurchmesser die Partikelanzahl zunimmt. Dadurch steigt die Anzahl der Korngrenzen (vgl. Abb. 7.33), die als Fehlstellen und Hindernisse hinsichtlich der Magnetisierung wirken und diese abschwächen.

Für unendlich große Partikel oder Einkristalle lassen sich anhand der in Abbildung 7.31 gezeigten Geradengleichungen die Verlustleistung $P_{\infty} = 195,83 \text{ J/m}^3$ und die Koerzitivfeldstärke $H_{c,\infty} = 146,17 \text{ A/m}$ aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgerade mit der Ordinatenachse bei $(1/d_{50})=0$ bestimmen.

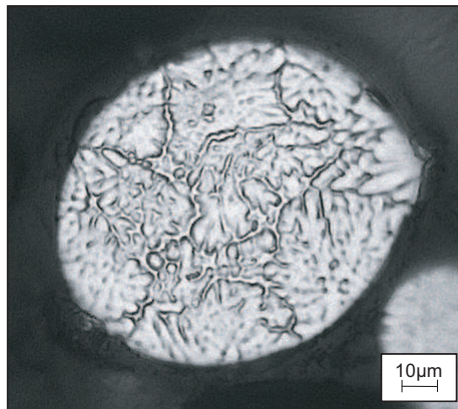


Abb. 7.33: Darstellung der Korngrenzen im Schliffbild eines FeSi-Partikels.

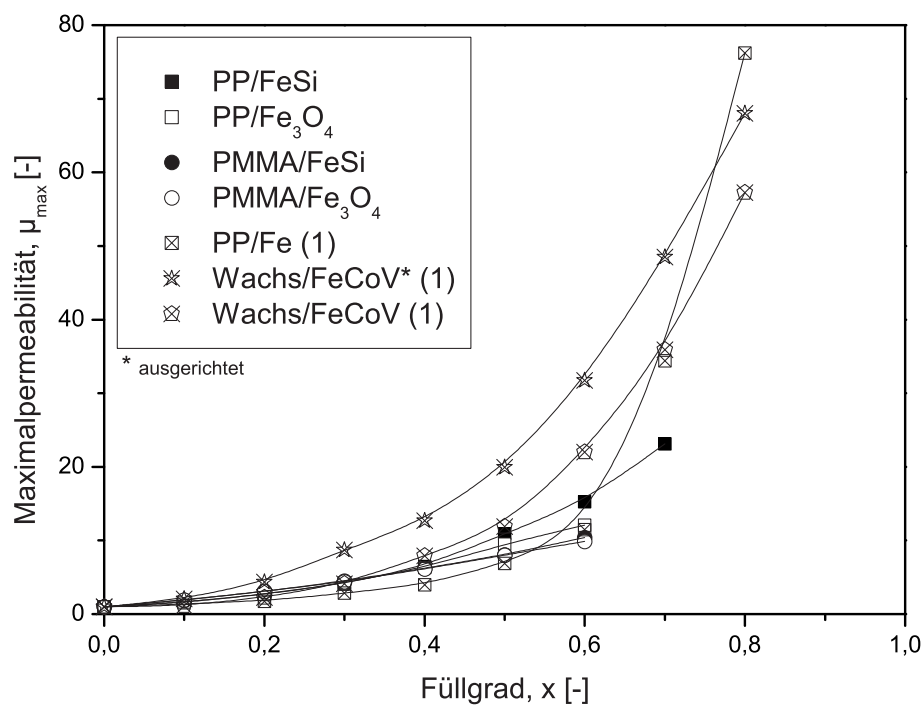


Abb. 7.34: Vergleich der experimentell ermittelten Maximalpermeabilität μ_{max} mit Literaturdaten weichmagnetischer Materialien mit $\mu_{max,FeSi}=500$, $\mu_{max,Fe_3O_4}=35$, $\mu_{max,Fe}=1000$ und $\mu_{max,FeCoV}=890$. (Literaturnachweis: (1)=[84])

Ein Vergleich der gemessenen Maximalpermeabilitäten mit Literaturwerten zeigt, dass bei vergleichbarem Füllgrad die Maximalpermeabilität $\mu_{max,C}$ des Compounds und $\mu_{max,F}$ des Füllstoffs ansteigt. Des Weiteren ist durch die gezielte Ausrichtung der Partikel durch ein äußeres Feld eine Erhöhung der Maximalpermeabilität erzielbar [84].

7.3.4 Dynamisch-Mechanische Eigenschaften

Das dynamisch-mechanische Materialverhalten partikelgefüllter Compounds ist maßgeblich durch die mechanische Adhäsion des Thermoplast/Partikel-Verbundes gekennzeichnet. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse wurden mittels DMA an einseitig fest eingespannten Rechteckproben (35x10x3mm) unter dynamischer Biegebelastung durchgeführt. Abbildung 7.35 zeigt die füllgradabhängige Änderung des Speichermoduls E' am Beispiel von PP/FeSi-Compounds über einen weiten Temperaturbereich von 70°C bis 150°C .

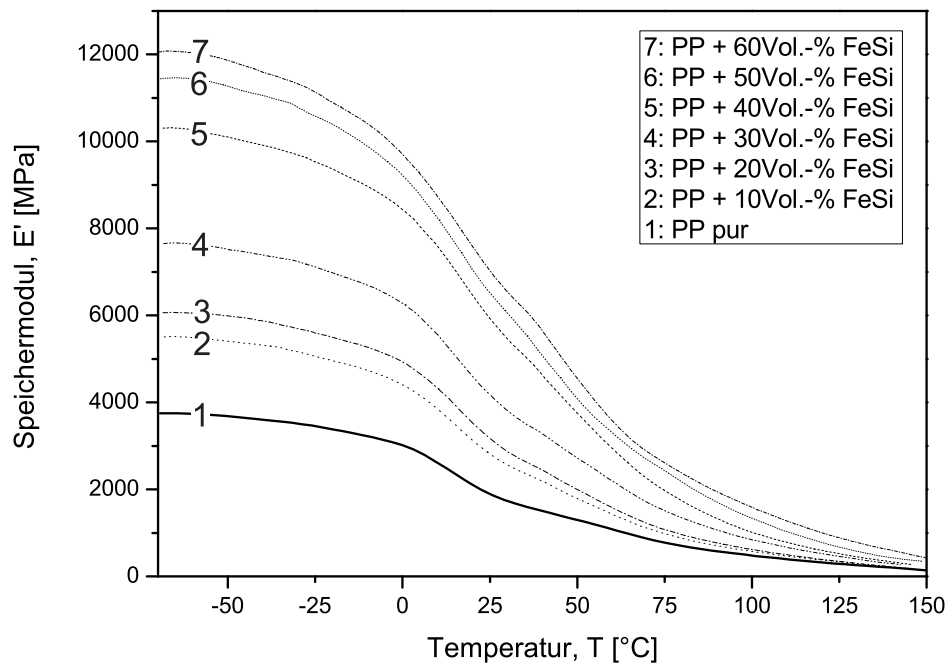


Abb. 7.35: Temperatur- und füllgradabhängiger Speichermodul E' von PP/FeSi-Compounds. (DMA: Heizrate: $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Frequenz: 8Hz)

Beginnend bei tiefen Temperaturen, im energie-elastischen Bereich, fällt der Speichermodul E' mit Erhöhung der Temperatur ab. Besonders ausgeprägt ist das Absinken von E' im Bereich des Glasübergangs, was auf das Erweichen der Thermoplastmatrix zurückzuführen ist. Mit zunehmendem Füllgrad bewirken die Partikel durch ihren Verstärkungseffekt einen signifikanten Anstieg des Speichermoduls um den Faktor 3, bezogen auf den Speichermodul des ungefüllten PP. Dieser Effekt ist für verschiedene Materialsysteme in der Literatur beschrieben und kann auf die Adhäsion zwischen Partikel und Thermoplast sowie auf die hohe Steifigkeit der Partikel zurückgeführt werden [56, 145, 151, 157].

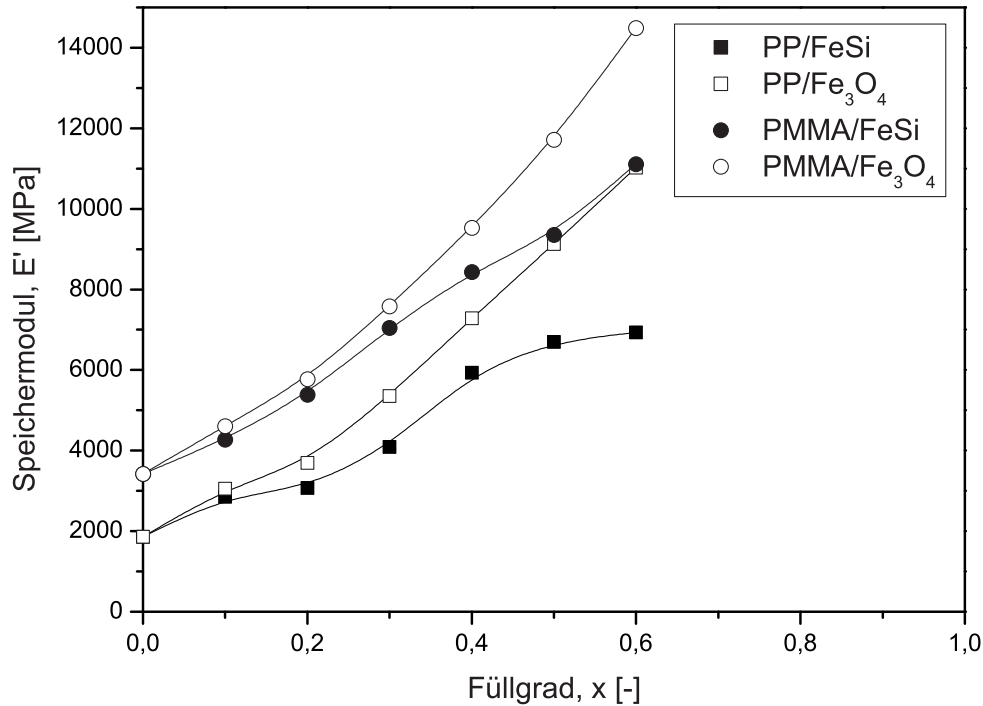


Abb. 7.36: Füllgradabhängiger Speichermodul E' aller Compounds bei konstanter Temperatur. (DMA: Heizrate: $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Temperatur: 25°C , Frequenz: 8Hz)

In Abbildung 7.36 ist der füllgradabhängige Speichermodul der untersuchten Compounds bei konstanter Temperatur ($T=25^{\circ}\text{C}$) aufgetragen. Mit steigendem Füllgrad ist für alle betrachteten Compounds eine Zunahme des Speichermoduls E' zu erkennen. Der Einfluss der Partikelform auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften partikelgefüllter Compounds wird durch den Verlauf des füllgradabhängigen Speichermoduls E' deutlich. Die irregulär geformten Fe_3O_4 -Partikel zeigen im betrachteten Füllgradbereich, unabhängig von der Thermoplastmatrix, einen exponentiellen Anstieg von E' . Aufgrund der inhomogenen Oberflächenstruktur weisen die Fe_3O_4 -Partikel eine große Thermoplast/Partikel-Grenzfläche auf, wodurch ein hoher Verzahnungsgrad zwischen Thermoplastmatrix und Partikel sowie den Partikeln untereinander vorliegt, wodurch der Kraftfluss zwischen Thermoplastmatrix und Partikel verbessert wird. Im Gegensatz dazu zeigen die FeSi-Partikel aufgrund ihrer sphärischen Form mit geringer spezifischer Oberfläche einen im Vergleich zu den Fe_3O_4 -Partikeln verringerten Verzahnungsgrad. Daher ist die Fläche der Anbindung zwischen Thermoplast und Partikel geringer als bei den Fe_3O_4 -Partikeln, wodurch E' weniger stark ansteigt.

Der Vergleich des füllgradabhängigen Materialverhaltens mit Berechnungsansätzen zeigt in Abbildung 7.37, analog zur Wärmeleitfähigkeit λ , für den Speichermodul E' eine gute Übereinstimmung mit der unteren Grenze des *Hashin-Shtrikman*-Modells (HS-) [69] bis zu einem Füllgrad von $x=0,5$. Bei weiterer Erhöhung des Füllgrades liegt der experimentell ermittelte Speichermodul unterhalb der theoretisch berechneten Werte, was auf eine Störung des Kraftflusses zwischen Thermoplastmatrix und Partikel hindeutet.

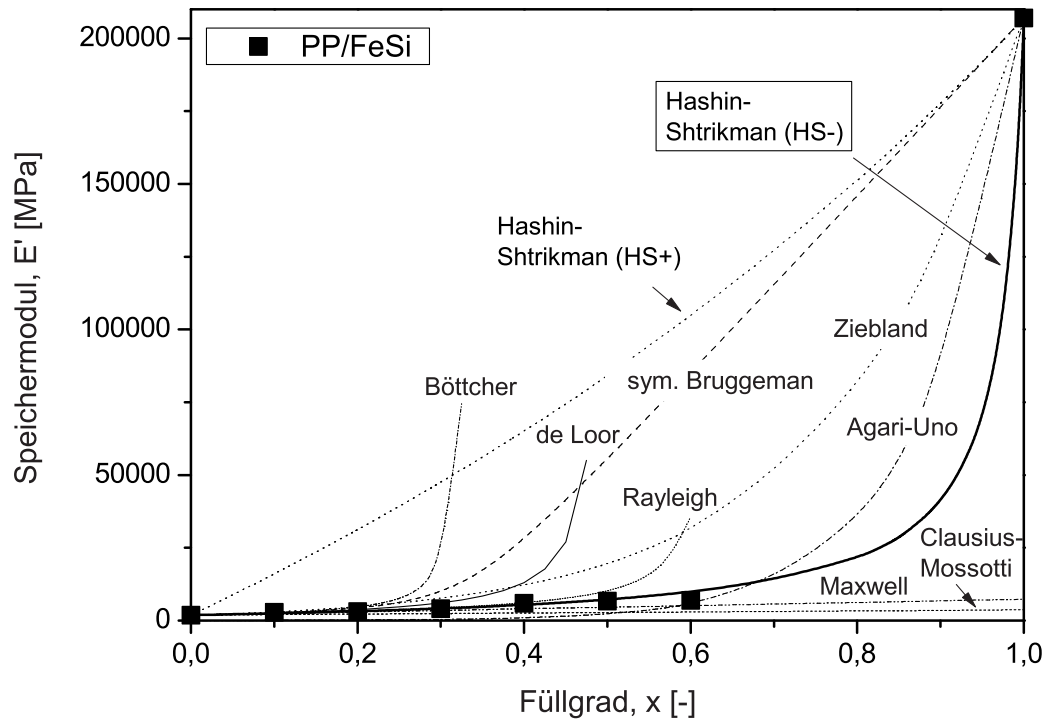


Abb. 7.37: Vergleich theoretischer Modelle mit dem experimentell ermittelten Speichermodul E' von PP/FeSi-Compounds mit $E'_{FeSi}=207GPa$ [127]. (DMA: Heizrate: $3^{\circ}C/min$, Temperatur: $25^{\circ}C$, Frequenz: $8Hz$)

Neben dem *Hashin-Shtrikman*-Modell können weitere Übereinstimmungen mit theoretischen Modellen bei geringeren Füllgraden gezeigt werden:

- $x \leq 0,2$: *van Beek* [63]
- $x \leq 0,3$: *de Loor* [62], *Maxwell* [64], *Clausius-Mossotti* [65]
- $x \leq 0,5$: *Rayleigh* [59]

Die Verifizierung des *Hashin-Shtrikman*-Modells für alle untersuchten Compounds weist in Abbildung 7.38 für Fe_3O_4 -gefüllte Compounds ebenfalls eine negative Abweichung vom theoretisch beschriebenen Verlauf des Speichermoduls bei $x=0,6$ auf. Eine gute Übereinstimmung zeigt PMMA/FeSi, wobei hier im Fall geringer Füllgrade, verglichen mit der Theorie, höhere experimentell ermittelte Speichermoduln vorliegen.

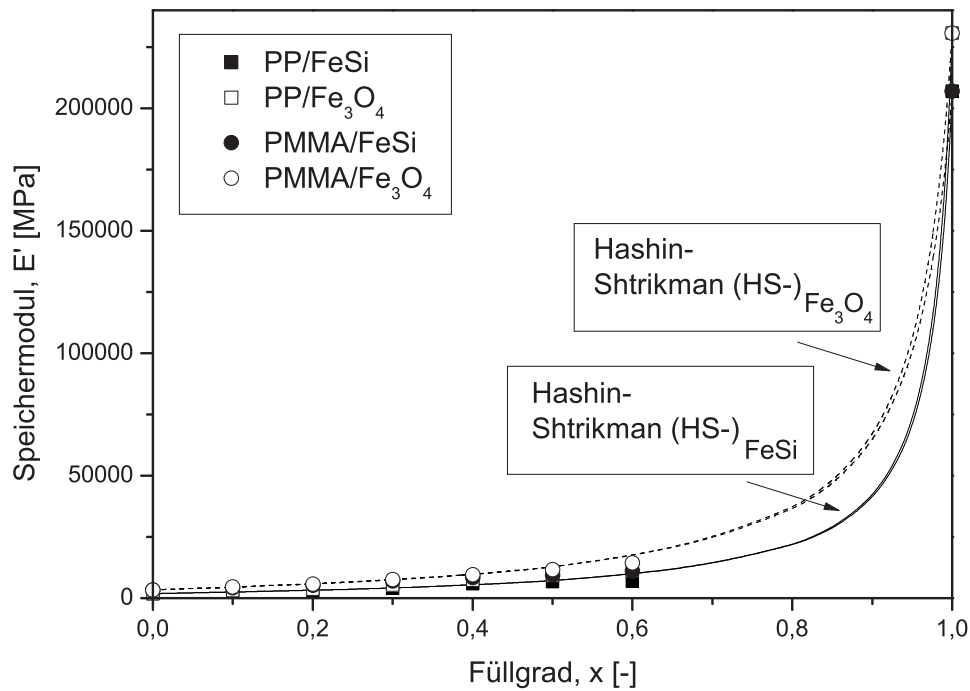


Abb. 7.38: Vergleich experimentell ermittelter Speichermoduln E' aller Compounds mit der unteren Grenze des *Hashin-Shtrikman*-Modells (HS-) mit $E'_{\text{FeSi}}=207\text{GPa}$ [127] und $E'_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=230,8\text{GPa}$ [145]. (DMA: Heizrate: $3^\circ\text{C}/\text{min}$, Temperatur: 25°C , Frequenz: 8Hz)

Der Einfluss der Partikelform auf die Thermoplast/Partikel-Anbindung soll in Abbildung 7.39 herausgestellt werden. Bei gleicher Thermoplastmatrix und konstantem Partikelfüllgrad ($50\text{Vol.}\%$) weisen Compounds mit irregulären Fe_3O_4 -Partikeln, bezogen auf den Speichermodul, eine signifikante Steigerung im Vergleich zu Compounds mit sphärischen FeSi-Partikeln auf. Zudem wird der α' -Peak im Verlustfaktor bei Fe_3O_4 -gefüllten Compounds durch das Aufschmelzen der Thermoplastmatrix stärker überlagert, wodurch der Kraftfluss zwischen Thermoplast und Partikel stärker abfällt als bei FeSi-gefülltem PP. Dies resultiert in einem stärkerem Absinken des Speichermoduls im Schmelzbereich.

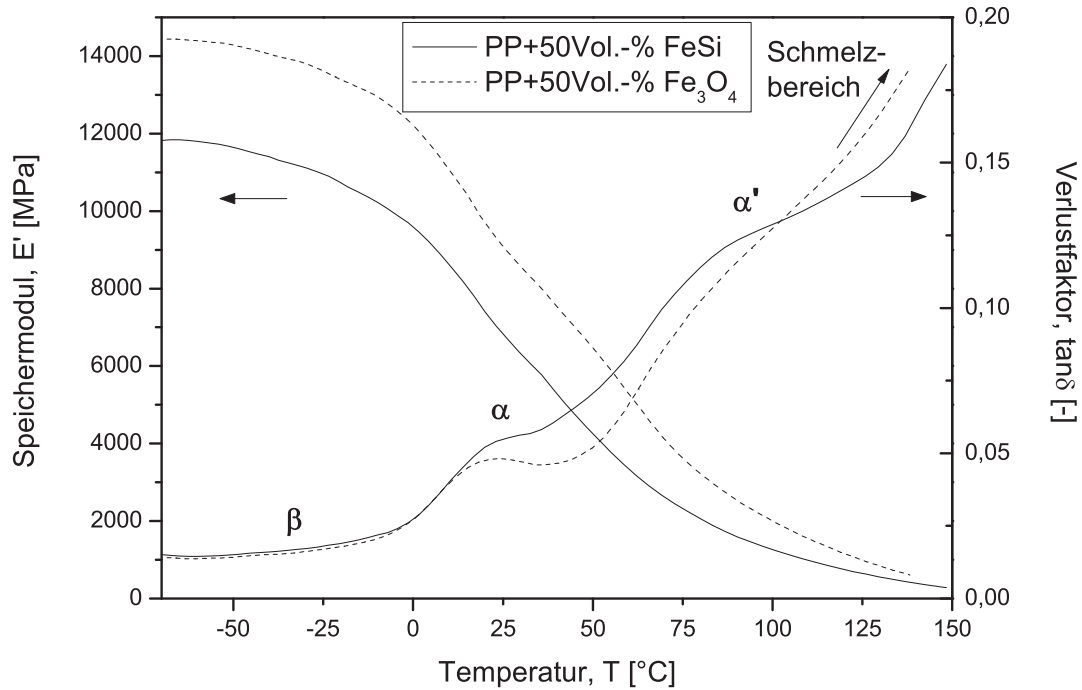


Abb. 7.39: Einfluss der Geometrie von sphärischen FeSi- und irregulären Fe₃O₄-Partikeln auf den Speichermodul E' von PP. (DMA: Heizrate: $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Frequenz: 8Hz)

Ein weiterer Einflussfaktor auf das dynamisch-mechanische Verhalten gefüllter Thermo-plast-Compounds ist der Partikeldurchmesser d . In Abbildung 7.40 ist sowohl bei geringen ($20\text{Vol.}\%$) und als auch bei hohen ($50\text{Vol.}\%$) Füllgraden der Einfluss der Partikelgröße auf den Speichermodul E' von PP/FeSi-Compounds dargestellt.

Beim Füllgrad $x=0,2$ unterhalb der *Perkolationschwelle* ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Speichermoduln zu erkennen. Ein hoher Füllgrad ($x=0,5$) zeigt jedoch deutliche Abhängigkeit des Speichermoduls von der Partikelgröße. Bei der Fraktion mit kleinen Partikeln wird der Speichermodul E' erhöht, wohingegen die Fraktion großer Partikel eine Verringerung von E' bewirkt. Dies ist auf die höhere Partikelanzahl und der damit einhergehenden größeren spezifischen Oberfläche bei kleinen Partikeln zurückzuführen. Im Bereich des Glasübergangs (ab etwa $T=70^{\circ}\text{C}$) wird durch das Erweichen der Thermo-plastmatrix der Einfluss der Partikelgröße geringer und ist im Schmelzbereich nahezu vollständig vernachlässigbar. Ähnliche Zusammenhänge sind in der Literatur für PP/Fe₃O₄-Compounds und Nanopartikel-gefüllte PP/CaCO₃-Compounds zu finden [145, 158].

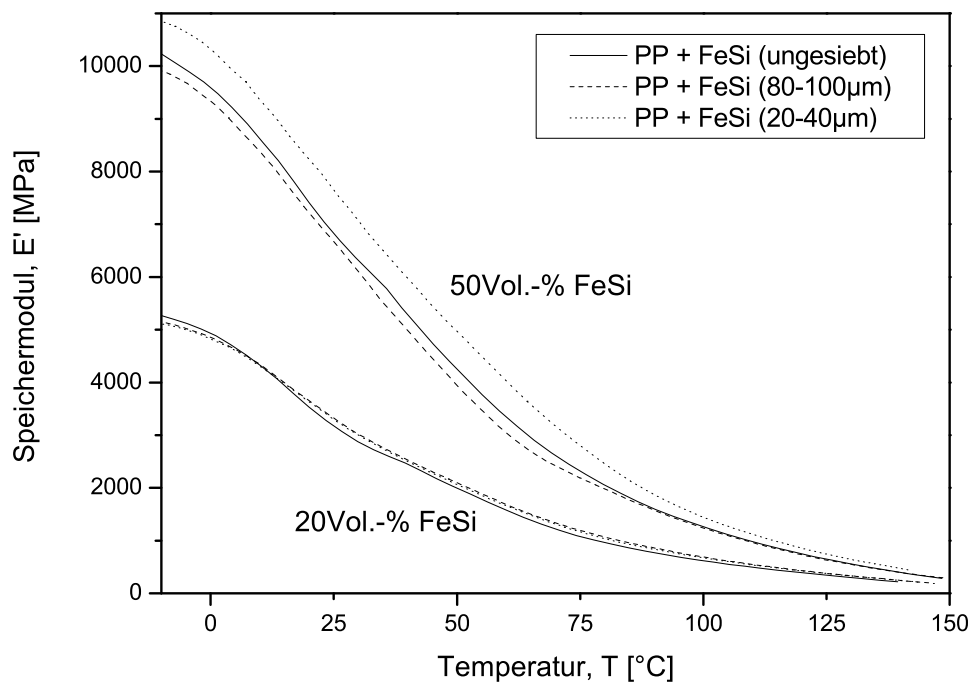


Abb. 7.40: Einfluss der Partikelgröße von FeSi-Partikeln auf den Speichermodul E' von PP/FeSi-Compounds. (DMA: Heizrate: $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Frequenz: 8Hz)

7.3.5 Kriechnachgiebigkeit und Langzeitverhalten

Das Kriechverhalten von Thermoplasten wird durch die zeitabhängige Nachgiebigkeit (Kriechen) des Materials unter konstanter Belastung beschrieben (vgl. Abschnitt 1.2). Speziell bei ständiger statischer Beanspruchung, wie sie in vielen technischen Anwendungen vorliegt, ist das Langzeit-Kriechverhalten von großem Interesse. Daher soll nachfolgend eine Abschätzung des Langzeit-Kriechverhaltens der vorliegenden Compounds im Gebrauchstemperaturbereich ($T=50^{\circ}\text{C}$) durch isotherme Kurzzeit-Kriechversuche bei $T=50\text{--}90^{\circ}\text{C}$ in 10°C -Schritten durchgeführt werden. Da die Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur von PMMA ($T_g=105^{\circ}\text{C}$) liegen, wird das Kriechverhalten der PMMA-Compounds durch das Erweichen der PMMA-Matrix stark überlagert, wodurch die Darstellung des Langzeit-Kriechverhaltens von PMMA durch Kurzzeitversuche nicht möglich ist. Das zeitabhängige Kriechverhalten von ungefülltem und mit 70 Vol.-% FeSi-gefülltem PP ist in Abbildung 7.41 exemplarisch dargestellt.

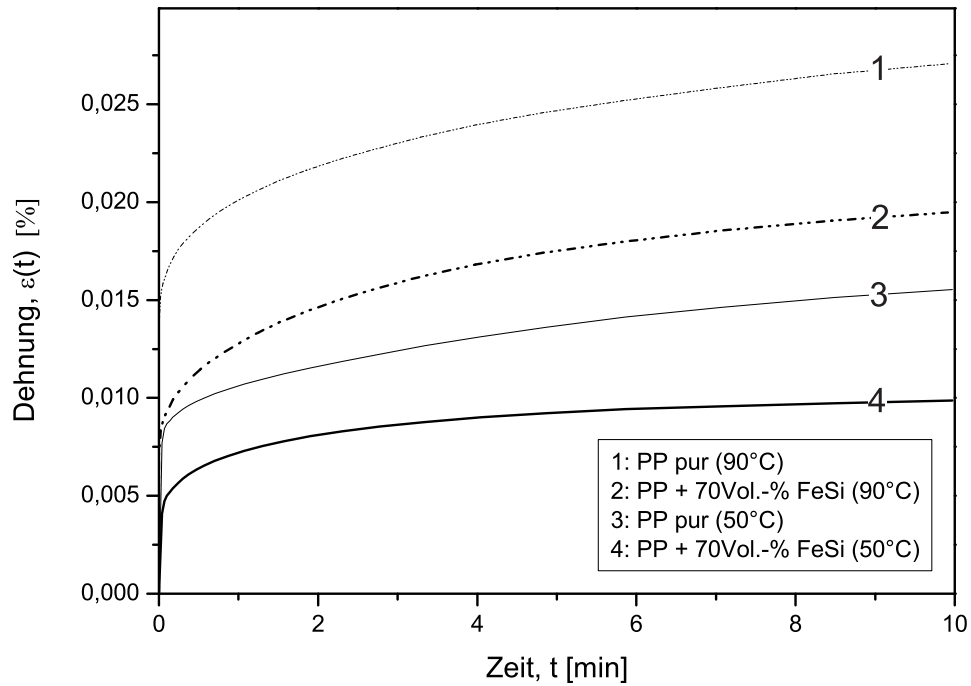


Abb. 7.41: Zeitabhängiges Kriechverhalten von PP bei konstanter Spannung in Abhängigkeit von Temperatur und FeSi-Füllgrad. (DMA: Temperatur: 50/90°C, Spannung: 0,1MPa)

Während ungefülltes PP ein relativ hohes Anfangs-Kriechverhalten zeigt, bewirken die starren Füllstoffpartikel und der verringerte Thermoplastanteil in hochgefüllten Compounds eine Abnahme der makroskopisch auftretenden Kriecheffekte.

Thermorheologisch einfache Materialien, zu denen viele Polymere zählen, erlauben es, das Langzeitverhalten anhand von Kurzzeitversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen mittels Zeit-Temperatur-Superposition zu beschreiben. Hierfür ist es notwendig, das isotherme Kriechverhalten in definierten Temperaturschritten zu ermitteln und diese grafisch oder numerisch zu einer Masterkurve zusammenzufügen. Die daraus resultierenden Verschiebefaktoren $a_K(T)$ können anhand der *WLF*-Gleichung in Bezug auf die Referenztemperatur T_0 wie folgt beschrieben werden:

$$\log[a_K(T)] = -\frac{C_1(T - T_0)}{[C_2 + (T - T_0)]} \quad (7.10)$$

Die Parameter C_1 und C_2 der *WLF*-Gleichung wurden der jeweiligen Materialkombination angepasst, wobei kein füllgradabhängiger Trend in den Parametern zu erkennen war.

Zur besseren Veranschaulichung wurden die mittels *WLF*-Gleichung erzeugten Masterkurven der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ mit dem in Formel 7.11 dargestellten Potenzansatz anhand der Parameter K_1 bis K_3 durch Regressionsrechnung zu einer Gesamtkurve gefittet [55, 159].

$$J(t) = K_1 + K_2 \cdot t^{K_3} \quad (7.11)$$

Abbildung 7.42 zeigt die ermittelten Masterkurven von PP/FeSi-Compounds aus den Kurzzeitversuchen im Temperaturbereich von 50°C bis 90°C mit $T_0=50^\circ\text{C}$ als Referenztemperatur. Die Anfangs-Kriechnachgiebigkeit J_0 nimmt stetig mit zunehmendem FeSi-Füllgrad ab. Weiterhin zeigt sich im zeitlichen Verlauf eine Erhöhung der Kriechnachgiebigkeit, deren Steigung mit dem Füllgrad zunimmt. Dadurch verkürzt sich der durch die Masterkurve beschreibbare Langzeitbereich.

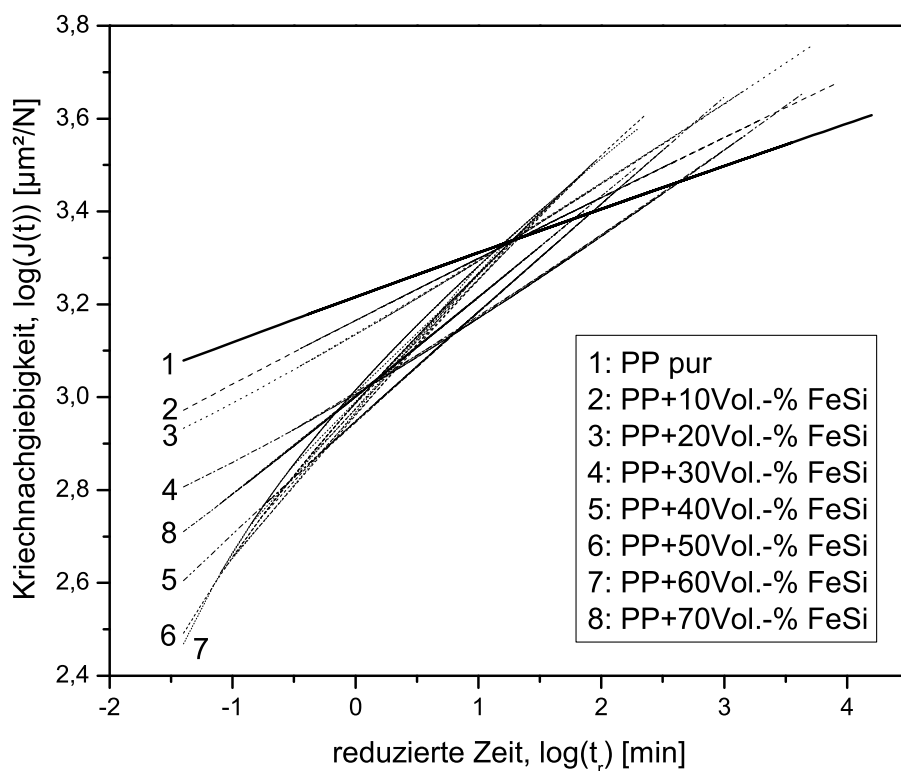


Abb. 7.42: Kriech-Masterkurven von PP und PP/FeSi-Compounds basierend auf Kurzzeitversuchen und graphischer Verschiebung mittels *WLF*-Gleichung. (DMA: Spannung: $0,1\text{MPa}$, Referenztemperatur: 50°C)

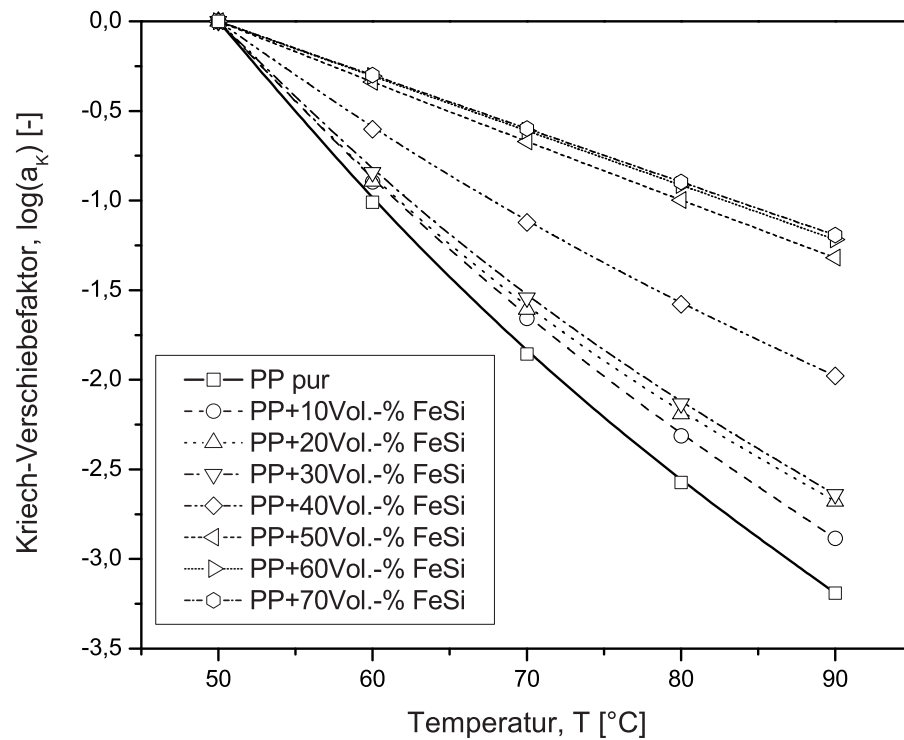


Abb. 7.43: Kriech-Verschiebefaktoren $\log(a_K(T))$ von PP und PP/FeSi-Compounds zu den Masterkurven in Abb. 7.42 und Berechnung mittels *WLF*-Gleichung. (DMA: Spannung: 0,1MPa, Referenztemperatur: 50°C)

Die resultierenden Kriech-Verschiebefaktoren $a_K(T)$ wurden mittels *WLF*-Gleichung berechnet, und sind in Abbildung 7.43 dargestellt. Ausgehend von der Referenztemperatur T_0 sinken die Kriech-Verschiebefaktoren im logarithmischen Maßstab linear ab. Ungefülltes PP zeigt eine stärkere Abnahme als die PP/FeSi-Compounds und reagiert somit sensibler bei Temperaturerhöhung.

Die gezeigten Abhängigkeiten im (Langzeit)-Kriechverhalten der PP-Compounds stellen die Übertragbarkeit der *thermorheologisch einfachen* Betrachtungsweise auf partikelgefüllte Systeme durch Verwendung der *WLF*-Gleichung dar. Gleichzeitig ist der füllgradabhängige Einfluss der im Thermoplasten eingebetteten Füllstoffpartikel auf das Kriechverhalten beschrieben. Zudem kann das Verhalten für nicht gemessene Temperaturen innerhalb der verwendeten Temperaturgrenzen durch Interpolation dargestellt werden.

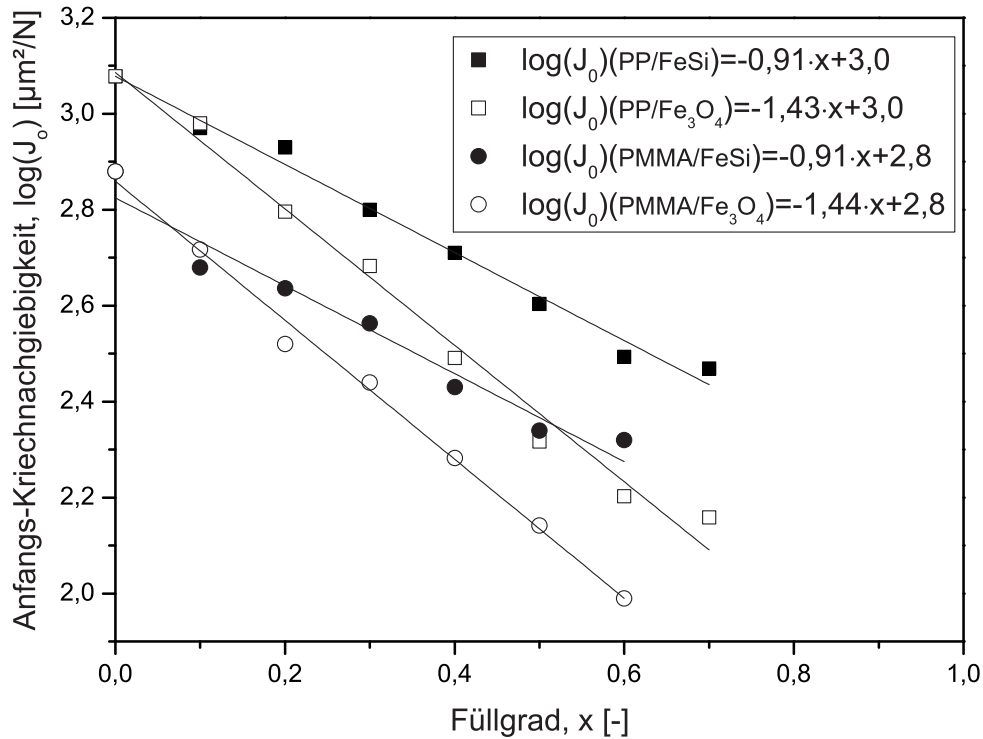


Abb. 7.44: Füllgradabhängige Anfangs-Kriechnachgiebigkeit $\log(J_0)$ aller Compounds.
(DMA: Spannung: 0,1MPa, Referenztemperatur: 50°C)

Die Änderung der Anfangs-Kriechnachgiebigkeit über den Füllgrad x zeigt, wie in Abbildung 7.44 zu sehen, bei semi-logarithmischer Auftragung einen linearen Zusammenhang. Die negative Steigung der über den Füllgrad absinkenden Anfangs-Kriechnachgiebigkeit beschreibt einen linearen partikelabhängigen Verlauf. Die Fe_3O_4 -Partikel bewirken mit steigendem Füllgrad ein stärkeres Absinken von $\log(J_0)$ im Vergleich zu den FeSi-Partikeln.

Um die experimentell ermittelten Messdaten zu verifizieren, wurden isotherme Langzeit-Kriechversuche bei der Referenztemperatur ($T_0=50^\circ\text{C}$) über 1000 Minuten durchgeführt und mit den Ergebnissen aus den Kurzzeit-Kriechversuchen verglichen. Die Kriechnachgiebigkeit aus Kurz- und Langzeitkriechversuch ist für PP+40Vol.-%FeSi in Abbildung 7.45 gegenübergestellt.

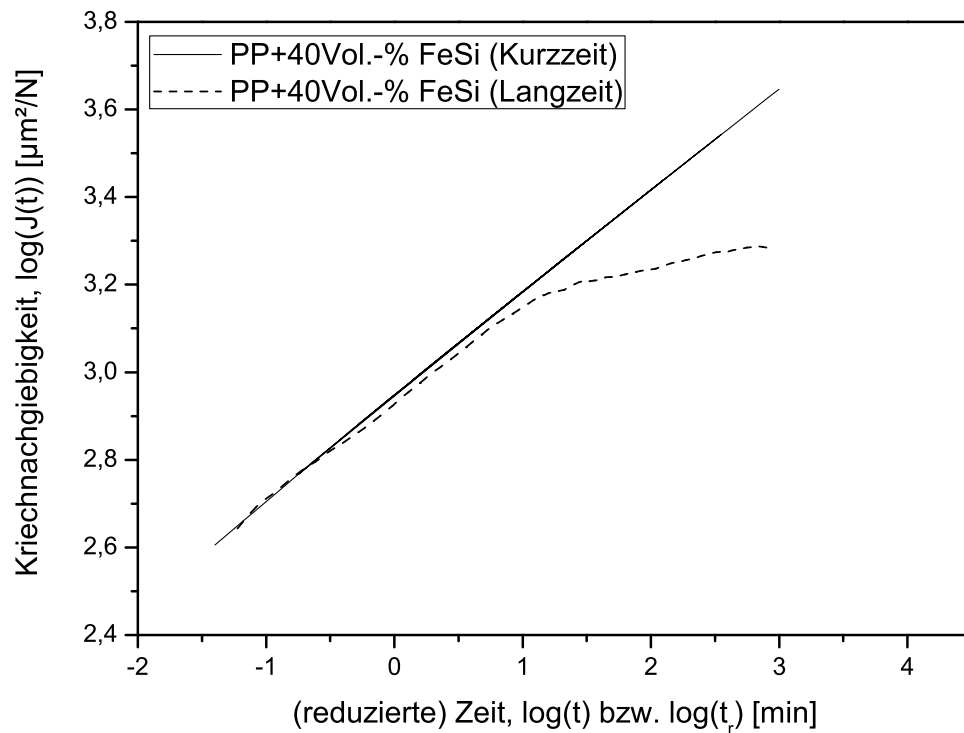


Abb. 7.45: Vergleich der aus isothermen Kurzzeitversuchen und einem Langzeitversuch experimentell ermittelten Kriechnachgiebigkeit $\log(J(t))$. (DMA: Spannung: $0,1\text{MPa}$, Referenztemperatur: 50°C)

Der Vergleich zeigt, dass das Langzeitverhalten partikelgefüllter Thermoplaste lediglich für kurze Zeitintervalle durch die Kurzzeitversuche beschrieben werden kann. Die viskoelastischen Eigenschaften werden somit durch den Temperatureinfluss dominiert, wodurch die Kriechnachgiebigkeit im Kurzzeitversuch überschätzt wird [21].

In der Literatur ist ein ähnliches Verhalten für fasergefüllte Thermoplaste zu finden [55]. Somit ist anhand der Kurzzeitversuche eine Abschätzung der maximalen Kriechnachgiebigkeit gegeben, durch die das exakte Langzeitverhalten jedoch nicht beschrieben werden kann. Für viele konstruktive Anwendungen ist die gezeigte Abschätzung dennoch anwendbar, um eine ausreichende Sicherheit bei der konstruktiven Auslegung von Bauteilen zu gewährleisten.

8 Korrelation der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften

8.1 Einfluss von Partikeln auf das Abkühlverhalten im Spritzguss

Das Abkühlverhalten von Thermoplastschmelzen beeinflusst sowohl die Struktur und Eigenschaften des Polymers (z.B. Kristallinität) als auch die Fließ- und Prozessbedingungen bei der Schmelzeverarbeitung.

Beim Abkühlen aus der Schmelze verringert sich die Beweglichkeit der frei beweglichen Molekülketten aufgrund der entzogenen Wärme. Die dadurch zunehmenden Wechselwirkungen der Nebenvalenzkräfte benachbarter Molekülketten führen dazu, dass mit sinkender Temperatur die Schmelze hochviskoser wird. Durch das lokale Einfrieren von Schmelzebereichen bildet sich eine dichte Packung aus, die für teilkristalline Thermoplaste geordnete Bereiche enthält. Durch die Entstehung einheitlicher Anordnungen der Molekülketten in den kristallinen Bereichen wird Kristallisationswärme frei, die abgeführt werden muss, bevor der Abkühlvorgang fortschreitet. Der dadurch hervorgerufene Temperaturhaltebereich beeinflusst das Abkühlverhalten im Übergang vom Schmelze- in den Feststoffbereich. Der Kristallisationsgrad K kann unter Anderem durch die Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit erhöht werden. Teilkristalline Thermoplaste weisen im Vergleich zu amorphen Thermoplasten durch die Ausbildung kristalliner Bereiche beim Abkühlen eine größere Volumenabnahme (Volumenschwindung) auf. Der Volumenschwindung kann durch Partikelfüllung entgegengewirkt werden, wenn die Partikel eine, im Vergleich zu den Thermoplasten, vernachlässigbare Wärmeausdehnung aufweisen.

Das Abkühlverhalten gefüllter Thermoplastschmelzen wird durch die eingebrachten Partikel entscheidend beeinflusst. Als Grundlage der Abschätzung des Abkühlverhaltens dient das *Fourier*-Gesetz für die eindimensionale instationäre Wärmeleitung:

$$\frac{\delta T}{\delta t} = a \cdot \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \quad (8.1)$$

Unter der Annahme eines isotropen Materials kann der Wärmeübergang des Compounds beim Abkühlen aus der Schmelze durch die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_C(T)$, spezifische Wärmekapazität $c_{p,C}(T)$, Dichte $\rho_C(T)$ und Temperaturleitfähigkeit $a_C(T)$ wie folgt beschrieben werden:

$$a_C(T) = \frac{\lambda_C(T)}{c_{p,C}(T) \cdot \rho_C(T)} \quad (8.2)$$

Das Zusammenspiel der genannten temperaturabhängigen Größen beschreibt das gesamt-hafte thermische Verhalten des Materials. Zur Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit $a_C(T)$ des Compounds sind die in Formel 8.2 dargestellten Kenngrößen zu bestimmen.

Durch die im Thermoplast speziell beim Übergang vom Schmelze- in den Feststoffbereich stattfindenden Strukturänderungen sind die genannten Kenngrößen einer Temperaturabhängigkeit unterworfen. Wird die Thermoplastmatrix mit Partikeln gefüllt, die im betrachteten Temperaturbereich vernachlässigbare bzw. lineare Änderungen der in Formel 8.2 dargestellten Kenngrößen zeigen, so nehmen die Einflüsse der Thermoplastmatrix mit zunehmendem Füllgrad ab. Dies soll anhand der in Abbildung 8.1 dargestellten spezifischen Wärmekapazität c_p im Temperaturbereich zwischen $80^\circ C$ und $200^\circ C$ veranschaulicht werden. Abbildung 8.1 zeigt, dass mit zunehmendem Füllgrad die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität stark verringert wird und für hohe Füllgrade nahezu vernachlässigbar ist. Zur Abschätzung des Abkühlverhaltens wird im Folgenden die in Formel 8.2 beschriebene Temperaturabhängigkeit in erster Näherung als konstant angenommen. Nach Wübken [160] kann eine effektive Temperaturleitfähigkeit ($a=0,06mm^2/s$) für PP und ($a=0,07mm^2/s$) für PMMA angegeben werden.

Die Wärmeleitfähigkeit der Compounds wurde Abschnitt 7.3.1 entnommen. Die Dichte der Compounds ρ_C wurde mittels Mischungsregel berechnet [21]. Anhand der dargestellten Abhängigkeiten ist die Temperaturleitfähigkeit a_C der maximal gefüllten Compounds mittels Formel 8.2 zu bestimmen (vgl. Tab. 8.1).

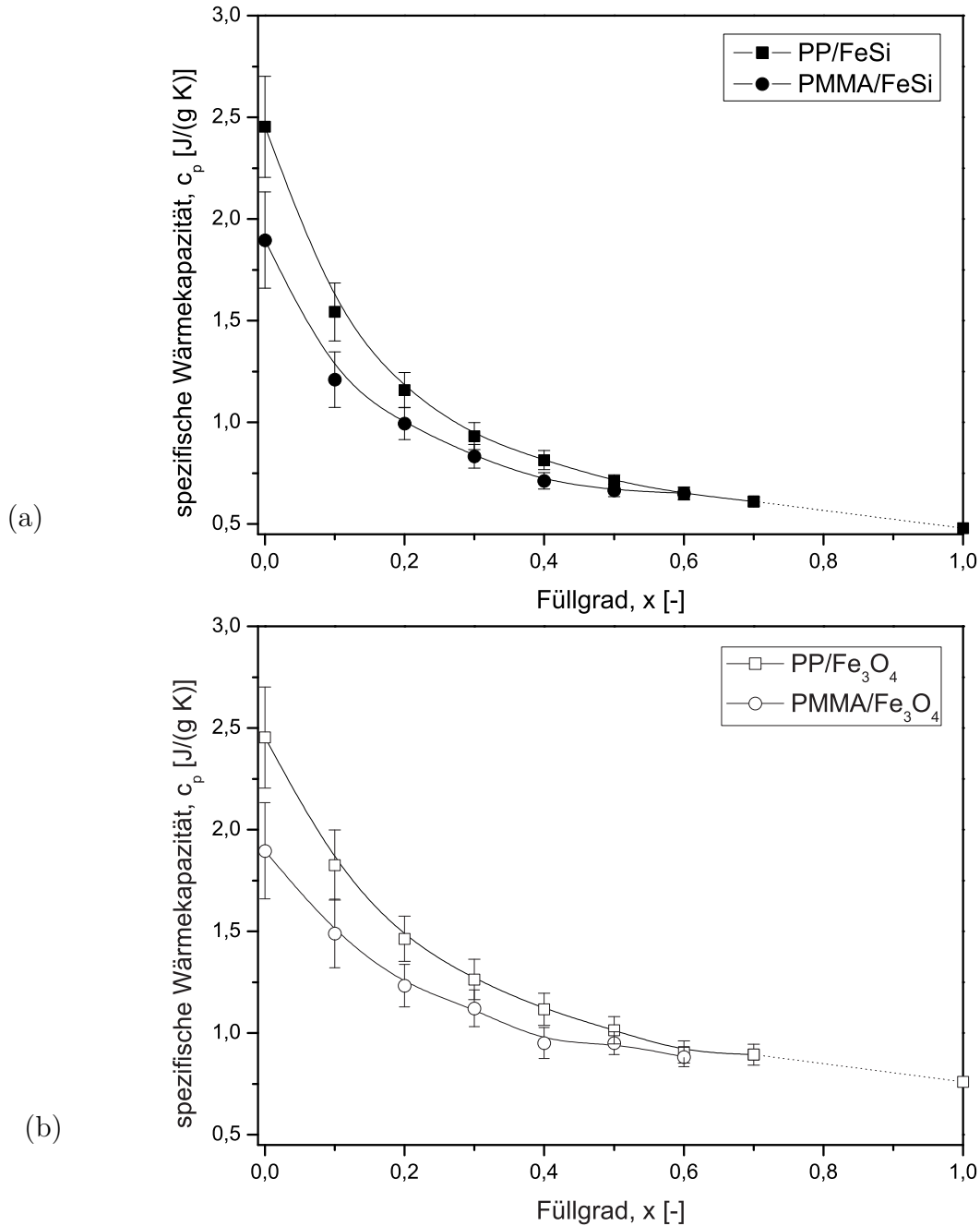


Abb. 8.1: Einfluss von Füllgrad x und Temperatur T auf die spezifische Wärmekapazität c_p von (a) PP/FeSi- und PMMA/FeSi- sowie (b) PP/Fe₃O₄- und PMMA/Fe₃O₄-Compounds. (DSC: Temperatur: 80-200°C, Heizrate: 5°C/min)

Das Abkühlverhalten einer idealisiert als Kontinuum betrachteten Compoundschmelze kann beim Füllvorgang im Spritzguss durch die zeitabhängige Änderung der mittleren Schmelzetemperatur $T_{ST}(t)$ aus der Anfangs-Schmelzetemperatur $T_{ST,0}$, der Werkzeug-

Tab. 8.1: Materialkennwerte für die Berechnung des Abkühlverhaltens der hochgefüllten Compoundschmelzen im Spritzguss.

Material	λ_C [W/(m K)]	$c_{p,C}$ [J/(g K)]	ρ_C [g/cm ³]	a_C [mm ² /s]
PP+70Vol.-%FeSi	1,515	0,61	7,16	0,34
PP+70Vol.-%Fe ₃ O ₄	1,293	0,89	4,81	0,30
PMMA+60Vol.-%FeSi	1,211	0,65	6,88	0,27
PMMA+60Vol.-%Fe ₃ O ₄	1,068	0,88	4,58	0,26

temperatur T_W , dem Kanalradius der Fließspirale r (vgl. Abb. 4.1(c)) und der Temperaturleitfähigkeit a der Thermoplast- bzw. Compoundschmelzen nach Rao [161] durch numerische Lösung der Formel 8.1 wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 T_{ST}(t) = T_W &+ 0,692 \cdot (T_{ST,0} - T_W) \cdot \exp(-5,78 \cdot a \cdot t/r^2) \\
 &+ 0,131 \cdot (T_{ST,0} - T_W) \cdot \exp(-30,5 \cdot a \cdot t/r^2) \\
 &+ 0,053 \cdot (T_{ST,0} - T_W) \cdot \exp(-74,9 \cdot a \cdot t/r^2) \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{8.3}$$

In Abbildung 8.2 ist die rechnerische Abschätzung der Abkühlkurven bei den verwendeten Spritzgussparametern ($T_{ST,0}(PMMA) = 240^\circ C$ bzw. $T_{ST,0}(PP) = 200^\circ C$, $T_W = 80^\circ C$) dargestellt (vgl. Tab. 5.2). Die ungefüllten und gefüllten Thermoplastschmelzen weisen deutliche Unterschiede im Abkühlverhalten auf. Das asymptotisch verlaufende Abkühlverhalten zeigt bei den maximal verarbeitbaren Partikelfüllgraden eine Abkühlzeit von Schmelzetemperatur T_{ST} auf Werkzeugtemperatur T_W von etwa 10 Sekunden (bei 60Vol.-%) bzw. 8 Sekunden (bei 70Vol.-%). FeSi-Partikel bewirken aufgrund der höheren Wärmeleiteigenschaften einen geringfügig höheren Temperaturgradienten als Fe₃O₄-Partikel. Dieser Unterschied ist jedoch derart gering, dass das Abkühlverhalten bei identischer Thermoplastmatrix und vergleichbarem FeSi- und Fe₃O₄-Füllgrad nahezu keinen Unterschied aufweist. Die ungefüllten Thermoplaste zeigen aufgrund der geringen Temperaturleitfähigkeit ein deutlich verzögertes Abkühlverhalten. Die Werkzeugtemperatur ($T_W=80^\circ C$) wird daher erst nach etwa 30 Sekunden erreicht.

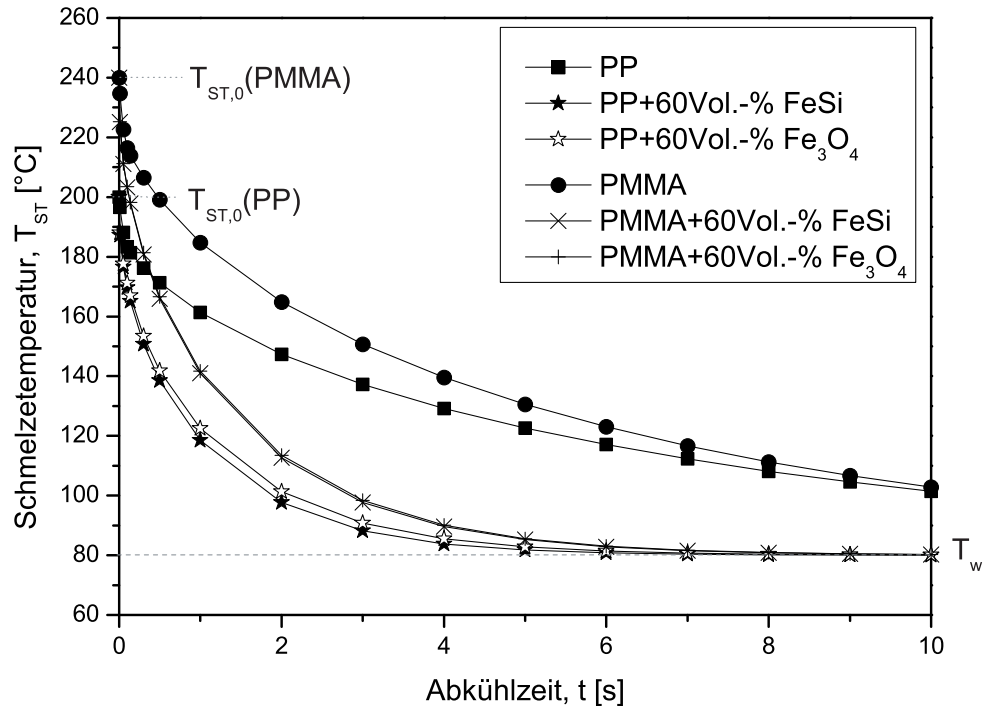


Abb. 8.2: Mittels Formel 8.3 berechnete mittlere Schmelzetemperatur T_{ST} von PP- und PMMA-Schmelzen in Abhängigkeit vom FeSi- und Fe_3O_4 -Füllgrad zur Charakterisierung des Abkühlverhaltens im Spritzguss.

Die Abschätzung des Abkühlverhaltens zeigt den Einfluss der thermischen Eigenschaften gefüllter Compoundschmelzen auf die Abkühlzeit des Materials im Spritzguss. Erstarrt das Material aufgrund hoher Temperaturleitfähigkeit bereits vor der vollständigen Befüllung des Werkzeuges, kann keine Schmelze nachgedrückt werden. Dies stellt besonders bei der Verarbeitung hochgefüllter Compounds im Mikrospritzguss eine Herausforderung an die Prozessoptimierung hinsichtlich der Verarbeitungsparameter dar.

8.2 Simulation des füllgradabhängigen Fließverhaltens

Das Fließverhalten von Thermoplastschmelzen ist insbesondere bei der Verarbeitung im Spritzgussverfahren von entscheidender Bedeutung. Hierdurch werden maßgeblich die Güte und die Eigenschaften daraus hergestellter Bauteile bestimmt. Zudem sind die Verarbeitungsparameter und die Werkzeugauslegung anhand der Fließfähigkeit des Materials in ihrer Gesamtheit zu betrachten. Wird die Thermoplastschmelze mit Füllstoffpartikeln

versetzt, ändert sich das Fließverhalten der Compoundschmelze mit steigendem Füllstoffgehalt signifikant (vgl. Abschnitt 7.1).

Um repräsentative Simulationsergebnisse zu erhalten, ist die Kenntnis des Eigenschaftsprofils gefüllter Thermoplaste und deren Schmelzen notwendig. Aus dem Bereich des Metallpulverspritzgießens sind Ansätze zur Simulation des Verarbeitungsverhaltens hochgefüllter Materialien bekannt [162–167].

Das Metallpulverspritzgießen zielt jedoch darauf ab, das spritzgegossene Bauteil nach der Verarbeitung zu sintern, um das Fließmittel abzutrennen und ein leicht poröses, metallisches Produkt herzustellen. Dies stellt einen entscheidenden Unterschied zum herkömmlichen Spritzguss dar, bei dem Poren im Bauteil meist die gewünschten Eigenschaften herabsetzen. Die Simulation der Partikelbewegung und -verteilung während des Spritzgießens ist aufgrund der Komplexität und des immens hohen Rechenaufwands bis heute nicht ausreichend erforscht. Zudem sind die Verarbeitungsparameter, die Werkzeugauslegung sowie die Fließfähigkeit des Materials gesamthaft zu betrachten. Aus der Literatur sind zahlreiche Simulationsmodelle für polymere Systeme bekannt, die das unterschiedliche Materialverhalten wiedergeben [163, 168].

Am Beispiel von PP/FeSi soll nachfolgend untersucht werden, ob die Verarbeitungs- und Materialparameter bei der Simulation der experimentell im Spritzguss ermittelten charakteristischen Fließweglänge (vgl. Abb. 6.10) korreliert werden können. Hierzu wurde das im Spritzgussbereich häufig verwendete Simulationstool MOLDFLOW® mit den in Kapitel 7 und Abschnitt 8.1 ermittelten Materialeigenschaften (Compounddichte, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und Viskosität) sowie den Verarbeitungsparametern (Geometrie der Fließspirale und Spritzgussparameter) gespeist. Im Anschluss erfolgte die Modellierung der Viskosität mittels *Cross-WLF*-Gleichung [169, 170].

Der Vergleich experimenteller und simulierter Fließweglängen zeigt in Abbildung 8.3 abhängig vom Füllgrad gute Übereinstimmungen. Die simulierte Fließweglänge ist, mit Ausnahme von $x=0,7$ stets höher als die experimentell ermittelte Fließweglänge.

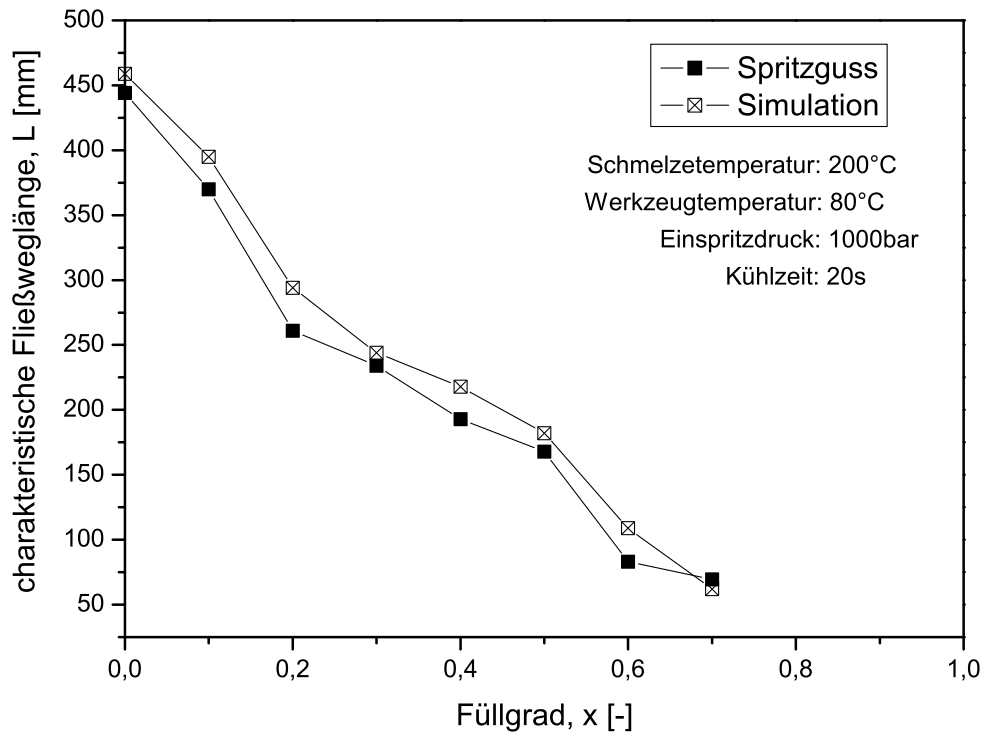


Abb. 8.3: Vergleich der im Spritzguss experimentell ermittelten und der simulierten charakteristischen Fließweglänge L von PP/FeSi-Compounds [171].

In Abbildung 8.4 sind die simulierten und experimentellen Fließlängen für ungefülltes und mit 70Vol.-% FeSi-Partikeln gefülltes PP gegenübergestellt. Die Vergleiche zeigen, dass das Fließverhalten der untersuchten Materialien anhand der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften in Simulationsbetrachtungen zu korrelieren ist. Im Umkehrschluss gibt die Simulation des Fließverhaltens gefüllter Compoundschmelzen die experimentell im Spritzguss ermittelten Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit wieder und kann so für Abschätzungen des Formfüllverhaltens bei der Werkzeugauslegung verwendet werden. Neben der füllgradabhängigen Änderung der Fließweglänge wird die Füllzeit von 0,3014s bei ungefülltem PP durch Füllstoffzugabe bis auf 0,1392s mehr als halbiert. Die Füllzeit beschreibt die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Spritzdrucks. Die gefüllte Compoundschmelze zeigt somit einen zeitlich verkürzten Druckaufbau beim Spritzgießen. Dies resultiert aus der verminderten Fließfähigkeit der Schmelze durch Füllstoffzugabe (vgl. Abschnitt 7.1.1) und der erhöhten thermischen Leitfähigkeit der Compounds (vgl. Abschnitt 8.1 und 7.3.1).

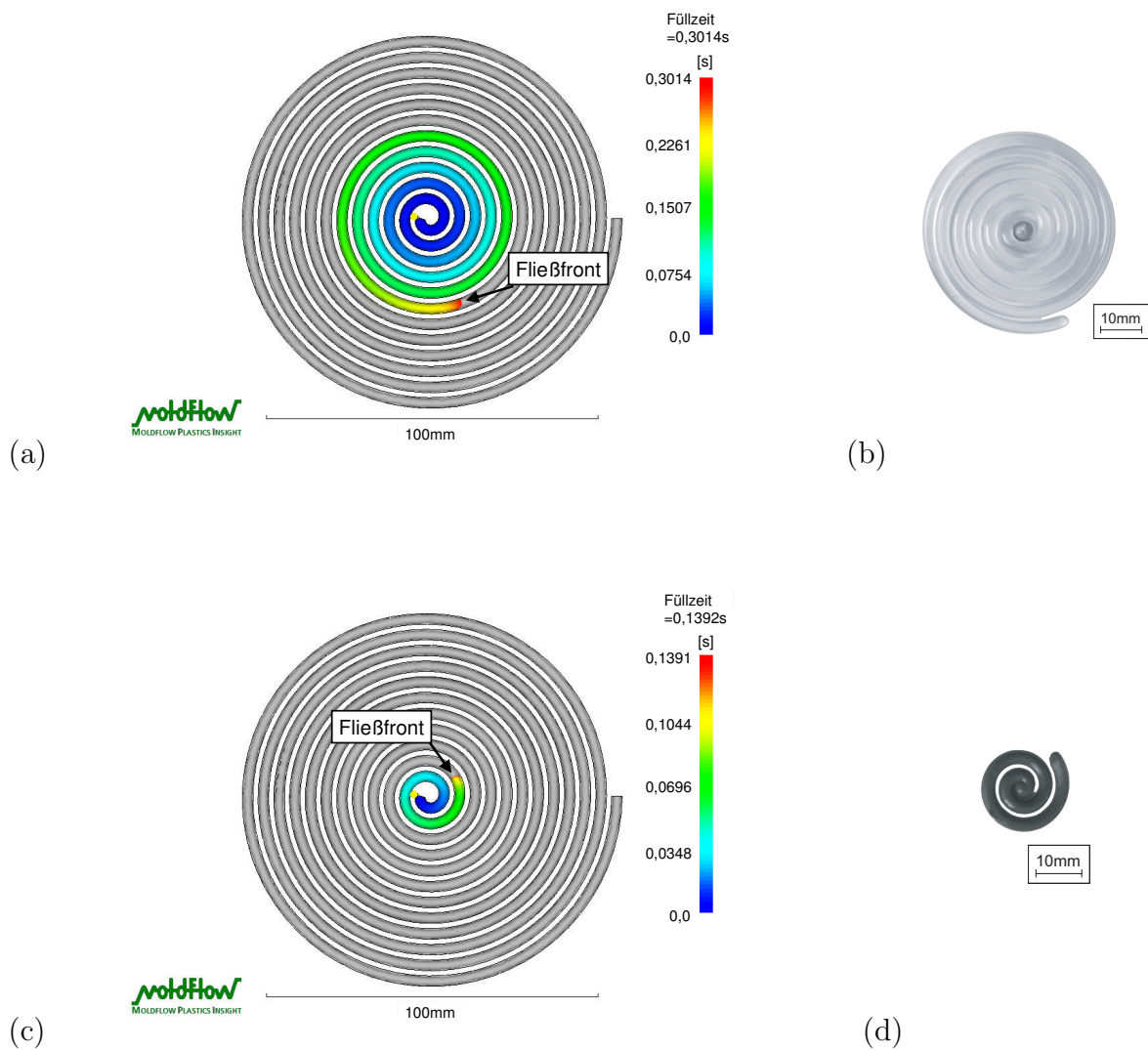


Abb. 8.4: Vergleich experimentell ermittelter und simulierter Fließweglänge von (a, b) PP und (c, d) PP+70Vol.-%FeSi-Compound. (MOLDFLOW[®]-Simulation: Temperatur: 200°C, Einspritzdruck: 1000bar, Kanaldurchmesser: 3,2mm)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde am Beispiel von teilkristallinem Polypropylen (PP) und amorphem Polymethylmethacrylat (PMMA) der Einfluss sphärisch runder Eisensilizium- (FeSi) sowie irregulär geformter Magnetit- (Fe_3O_4) Mikropartikel auf die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften daraus erzeugter weichmagnetischer Compounds untersucht. Es wurde eine systematische Vorgehensweise ausgearbeitet, um den Einfluss von Füllgrad und Geometrie der Partikel auf das resultierende Eigenschaftsbild hinsichtlich Fließ- und Verarbeitungsverhalten der Compoundschmelzen sowie Polymerstruktur und funktionellen Eigenschaften der Compounds zu charakterisieren.

Neben den kommerziell erhältlichen Partikelgrößenverteilungen der Eisensilizium- und Magnetit-Partikel mit Partikelgrößen bis $146\mu\text{m}$ wurden diskrete Siebfraktionen (20-40, 40-63, 63-80, 80-100 μm) des Ausgangsmaterials erstellt. Die Partikel wurden mit Füllgraden bis zu 70Vol.-% in 10Vol.-%-Schritten zusammen mit auf den Thermoplastanteil speziell abgestimmten Additivkombinationen mittels Laborkneteter in die Thermoplastmatrix compoundiert. Die hergestellten Compounds wurden anschließend im konventionellen Spritzgussprozess abgeformt. Zur Beurteilung der Verarbeitungseigenschaften wurden die Materialien bezüglich Compoundierverhalten, Fließweglänge sowie Abbildungsgenauigkeit verarbeitungsnah charakterisiert. Das Fließ- und Strukturverhalten der Compoundschmelzen und die Struktureigenschaften der Thermoplaste wurden dargestellt. Die im Spritzguss hergestellten Formteile konnten hinsichtlich ihrer thermischen, elektrischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften analysiert, und die Ergebnisse anhand vorhandener mathematischer Modelle sowie neuer Modellansätze diskutiert werden.

Das Eigenschaftsbild partikelgefüllter Thermoplaste wurde sowohl im Schmelze- als auch im Feststoffbereich entscheidend von Füllgrad, Partikelgrößenverteilung, Geometrie und

Zusammensetzung der verwendeten weichmagnetischen Partikel untersucht. Dabei traten bei Füllgraden $x \geq 0,3$ signifikante Eigenschaftsveränderungen durch Partikel/Partikel-Wechselwirkungen auf. Weiterhin konnte die Abhängigkeit der erzielbaren Verarbeitungs- und Materialeigenschaften von der Viskosität der Thermoplast- und Compoundschmelze dargestellt werden.

Die Simulation zur Darstellung der maximalen Packungsdichte bei vorgegebener Partikelgrößenverteilung sphärischer Partikel zeigte gute Übereinstimmungen mit dem im Spritzguss maximal verarbeitbaren Füllgrad. Bei der Herstellung der Compounds konnte anhand des Drehmomentverlaufs im Laborknetzer eine minimal erforderliche Compoundierzeit ermittelt werden. Das Fließverhalten der Compoundschmelzen wurde im Spritzguss anhand der charakteristischen Fließweglänge dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass die Fließfähigkeit der Thermoplastschmelze sowie der Füllgrad und die Geometrie der Partikel einen deutlichen Einfluss auf die betrachtete Größe haben. Eine Erhöhung des Füllgrades sowie irreguläre Partikelform führen zur Verringerung der Fließweglänge.

Bei mittleren bis hohen Füllgraden wurden Partikel/Partikel-Grenzflächen im Bruchbild spritzgegossener Proben gezeigt, die als Indiz für die Ausbildung leitender Bahnen und der damit verbundenen elektrischen *Perkolation* durch Partikelkontakt interpretiert wurden. Die Eignung hochgefüllter Compounds für den Mikrospritzguss wurde durch die Abbildungsgenauigkeit bei der Abformung an mikrostrukturierten Oberflächen gezeigt.

Mit steigendem Füllgrad wurde die Viskosität der Compoundschmelze erwartungsgemäß erhöht, wobei sich bei geringen Scherraten ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) und Füllgraden $x \geq 0,3$ aufgrund der Partikel/Partikel-Wechselwirkungen eine Fließgrenze ausbildete. Bei Füllgraden $x \leq 0,3$ konnte die *Cox-Merz*-Beziehung durch Überlagerung von Scherviskosität und komplexer Viskosität erfüllt, und *thermorheologisch einfaches* Verhalten gezeigt werden.

Der Vergleich der relativen Viskosität mit Modellansätzen wies durch die Modifikation des Modells nach *Hashin* anhand neuer Anpassungsfaktoren gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Werten auf. Eine Allgemeingültigkeit dieses Zusammenhangs konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Durch Modellierung der komplexen Viskosität mittels *Carreau*-Ansatz und Kopplung mit neuen füllgradabhängigen Verschiebefaktoren wurde ein Modell zur Beschreibung der

komplexen Viskosität über einen weiten Winkelfrequenz- und Scherratenbereich erstellt. Ausgehend von diesem erweiterten Modell ist es möglich, das Fließverhalten sowohl durch Extrapolation zu höheren Winkelfrequenzen bzw. Scherraten als auch durch Interpolation bei nicht gemessenen Füllgraden zu modellieren. Im viskoelastischen Schmelzeverhalten konnte bei Füllgraden $x \geq 0,3$ zunehmend Verfestigungseigenschaften gezeigt werden.

Die Molmassenverteilung von PP wurde durch die Verarbeitung im Compoundier- und Spritzgussverfahren leicht, und durch Füllstoffzugabe deutlich zu geringen Molmassen verschoben. Bei PMMA konnte keine signifikante Veränderung in der Molmassenverteilung ermittelt werden. Der Kristallisationsgrad von PP wurde durch die Partikel nicht wesentlich geändert, jedoch zeigte die stetige Abnahme der Schmelztemperatur mit steigendem Füllgrad eine Erhöhung des Anteils schmaler Kristalllamellen. Die Glasübergangstemperatur wies sowohl in Kalorimetrie (DSC) als auch in Dynamisch-Mechanischer Analyse (DMA) einen tendenziell linearen Anstieg bei Erhöhung des Füllgrades auf. Eine Korrelation mit der Aktivierungsenergie im Glasübergang konnte jedoch nicht gezeigt werden. Des Weiteren führte die Zugabe von Partikeln zu einer linear vom Füllgrad abhängigen Steigerung der thermischen Stabilität von PP und PMMA. Mit abnehmendem mittlerem Partikeldurchmesser wurde dieser Effekt verstärkt.

Bei Betrachtung der funktionellen Compoundeigenschaften konnten diese generell mit steigendem Füllgrad erhöht werden. Der Vergleich der experimentell ermittelten Messdaten mit theoretischen Modellen zeigte, dass die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und des mechanischen Speichermoduls durch das *Hashin-Shtrikman*-Modell beschrieben werden können. Die *Perkolation* der elektrischen Leitfähigkeit konnte anhand von Literaturmodellen nicht abgebildet werden. Eine einfache *sigmoidale Boltzmann*-Verteilung zeigte gute Übereinstimmungen mit den Messdaten und ermöglichte zugleich die Ermittlung des kritischen Füllgrades im Bereich der *Perkolationsschwelle*.

Die magnetischen Eigenschaften konnten anhand der füllgradabhängigen Änderung der Maximalpermeabilität in guter Näherung durch das einfache Modell von *Bruggeman* wiedergegeben werden. Die Maximalpermeabilität ist weiterhin direkt proportional zum mittleren Partikeldurchmesser. Die Verlustleistung und die Koerzitivfeldstärke steigen mit dem reziproken Partikeldurchmesser an.

Das Kriechverhalten von gefülltem und ungefülltem PP zeigt im Temperaturbereich von 50°C bis 90°C *thermorheologisch einfaches* Materialverhalten, was durch die Beschreibung des Langzeit-Kriechverhaltens aus isothermen Kriechversuchen anhand der Verschiebung zu Masterkurven dargestellt wurde. Die durch *WLF*-Gleichung ermittelten Kriechverschiebefaktoren sind mit steigendem Füllgrad weniger temperatursensitiv. Die erhöhte Temperaturabhängigkeit im Kriechverhalten von PP führte zu einer Überbewertung des realen Verhaltens, wodurch lediglich eine Abschätzung der oberen Grenze der Kriechnachgiebigkeit möglich war. Die Anfangs-Kriechnachgiebigkeit zeigte in semi-logarithmischer Auftragung eine lineare Abhängigkeit von Füllgrad und Geometrie der Partikel. Die Geometrieabhängigkeit konnte auch im mechanischen Speichermodul nachgewiesen werden. Der Speichermodul wurde mit dem Füllgrad sowie bei kleinem mittlerem Partikeldurchmesser erhöht.

Anhand der Korrelation zwischen Verarbeitungs- und Materialeigenschaften wurde der Einfluss von Partikeln auf das Abkühlverhalten der Schmelze im Spritzguss abgeschätzt. Ein Vergleich der im Spritzguss ermittelten charakteristischen Fließweglänge mit der auf den ermittelten Materialdaten basierenden simulierten Fließweglänge zeigte gute Übereinstimmungen. Die erzielten Verarbeitungs- und Materialeigenschaften konnten somit ineinander überführt werden, wodurch die angestrebte systematische Betrachtung des Gesamtsystems erzielt wurde.

Die erzielten Ergebnisse stellen durch die komplexe Charakterisierung der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften weichmagnetisch hochgefüllter Thermoplaste eine solide Basis für weiterführende Untersuchungen dar.

Die systematischen Zusammenhänge der erzielten Ergebnisse hinsichtlich der charakteristischen Verarbeitungs-, Füllstoff-, Thermoplast- und Compoundeigenschaften sind in Abbildung Z.1 abhängig von Füllgrad x und Partikeldurchmesser d qualitativ dargestellt.

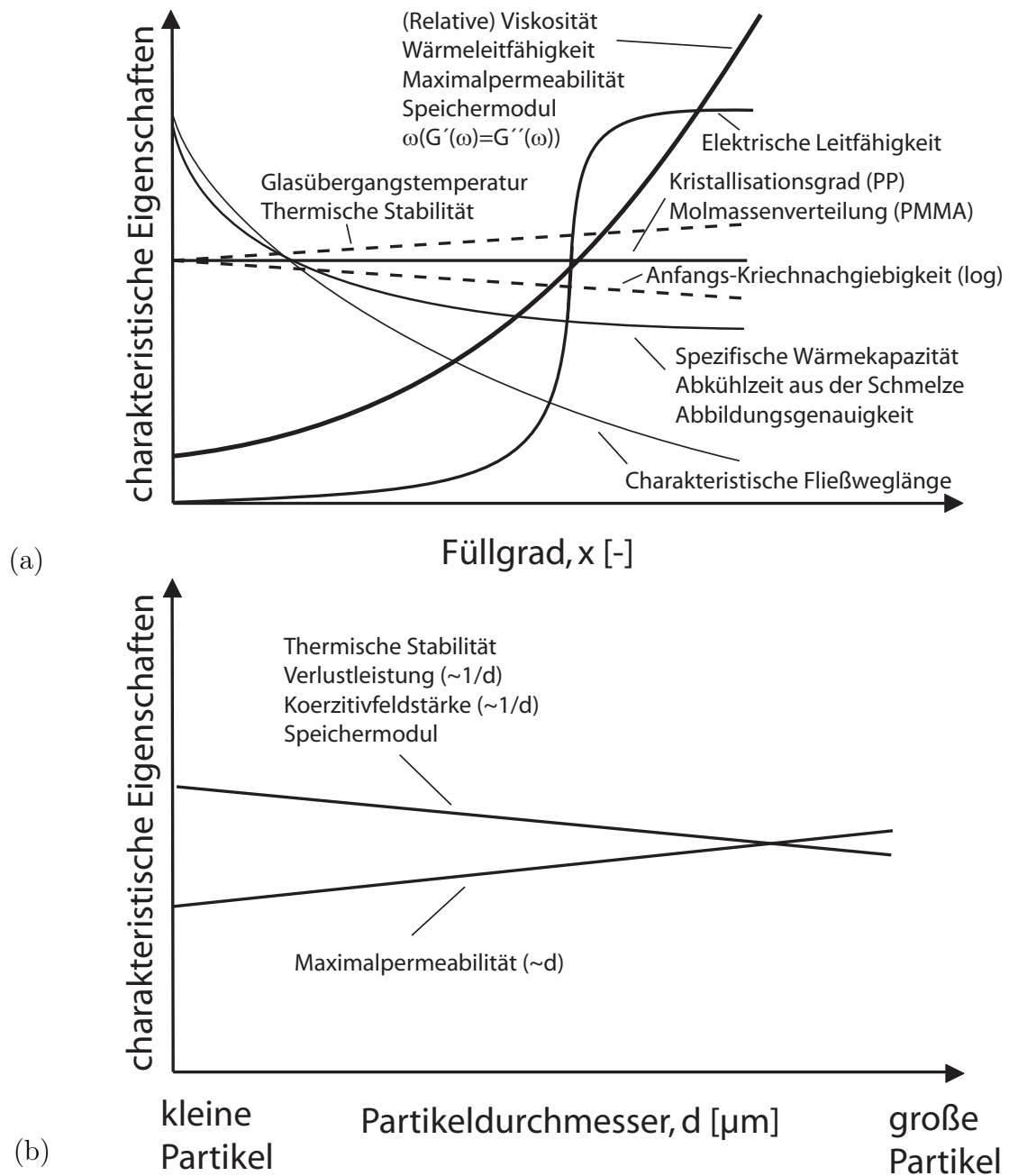


Abb. Z.1: Qualitative Darstellung der experimentell ermittelten charakteristischen Verarbeitungs-, Füllstoff-, Thermoplast- und Compoundeigenschaften in Abhängigkeit von (a) Füllgrad x und (b) Partikeldurchmesser d .

Literaturverzeichnis

- [1] REMMLER, T.: *Malvern Instruments GmbH*
- [2] ZWEIFEL, H.: *Plastics Additives Handbook*. München : Hanser Verlag, 2000
- [3] GÄCHTER, R.: *Kunststoff-Additive*. Hanser Verlag, 1990
- [4] MATSUMOTO, T. ; HITOMI, C. ; ONOGI, S.: Rheological properties of disperse system of spherical particles in polystyrene solution at low time-scales. In: *Transaction of the Society of Rheology* 19 (1975), S. 541–555
- [5] BOSSE, M.: *Darstellung der kunststofftechnischen Verarbeitung und funktionellen Leistungsfähigkeit weichmagnetisch hoch gefüllter Thermoplaste*, Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik, Technische Universität Clausthal, Diss., 2005
- [6] MICHAELI, W. ; PFEFFERKORN, T.: Kunststoffe mit leitenden Funktionen. In: *Kunststoffe* 8 (2007), S. 87–90
- [7] ANHALT, M. ; WEIDENFELLER, B.: Kleintransformatoren spritzgießen? In: *Kunststoffe* 2 (2007), S. 44–47
- [8] BANERT, T. ; PEUKER, U.A.: Herstellung von hochgefüllten Fe_3O_4 /PMMA-Nanokompositen im Sprühprozess. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), S. 224–227
- [9] BANERT, T. ; PEUKER, U.A.: Herstellung von superparamagnetischen Sorbienten für die Bioseparation im Sprühprozess. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), S. 1236

- [10] BANERT, T. ; PEUKER, U.A.: Herstellung hochgefüllter Bauteile aus Nanokompositmaterial. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), S. 1232
- [11] WEN, Z. ; ITOH, T. ; KUBO, M. U. ; YAMAMOTO, O.: Thermal, electrical and mechanical properties of composite polymer electrolytes based on cross-linked poly(ethylene oxide-co-propylene oxide) and ceramic filler. In: *Solid State Ionics* 160 (2003), S. 141–158
- [12] MAMUNYA, Y.P. ; DAVYDENKO, V.V. ; PISSIS, P. ; LEBEDEV, E.V.: Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metall powders. In: *European Polymer Journal* 38 (2002), S. 1887–1897
- [13] NOVAK, I. ; KRUPA, I. ; CHODAK, I.: Investigation of the correlation between electrical conductivity and elongation at break in polyurethane-based adhesives. In: *Synthetic Metals* 131 (2002), S. 93–98
- [14] KRUPA, I. ; CHODAK, I.: Physical properties of thermoplastic/graphite composites. In: *European Polymer Journal* 37 (2001), S. 2159–2168
- [15] THONGRUANG, W. ; SPONTAK, R.J. ; BALIK, M.C.: Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber. In: *Polymer* 43 (2002), S. 2279–2286
- [16] XING, Z.: *Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften von hochgefüllten teilkristallinen Thermoplasten*, Reihe Kunststoff-Forschung, Technische Universität Berlin, Diss., 1996
- [17] DRUMMER, D.: *Verarbeitung und Eigenschaften konststoffgebundener Dauermagnete*, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2004
- [18] EHRENSTEIN, G.W. ; DRUMMER, D.: *Hochgefüllte Kunststoffe mit definierten magnetischen, thermischen und elektrische Eigenschaften*. Springer Verlag, 2002
- [19] FIDEU SIAGAM, P.: *Beitrag zur Modellierung und Simulation des nichtlinearen Materialverhaltens von verstärkten Polymere*, Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik, Technische Universität Clausthal, Diss., 2005

- [20] WOICKE, N.: *Viskoelastizität von Polypropylen im Glasübergang*, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Universität Stuttgart, Diss., 2006
- [21] MENGES, G. ; HABERSTROH, E. ; MICHAELI, W. ; SCHMACHTENBERG, E.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, München, 2002
- [22] GRAESSLEY, W.W.: *Polymeric liquids & networks: structure and properties*. Garland Science, 2004
- [23] SHENOY, A.V.: *Rheology of filled polymer systems*. Kluwer Academic Publishers, 1999
- [24] PORTER, R.S. ; JOHNSON, J.F.: The effect of molecular weight and distribution on polymer rheology near the entanglement region. In: *Transaction of the Society of Rheology* 7 (1963), S. 241–252
- [25] SEVERS, E.T.: *Rheology of polymers*. Reinhold, New York, 1962
- [26] FERRY, J.D.: *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, New York, 1980
- [27] DEALY, J.M.: *Melt rheology and its roll in plastics processing*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
- [28] MIDDLEMEN, S.: *The flow of high polymers*. Interscience, New York, 1968
- [29] HAN, C.D.: *Rheology in polymer processing*. Academic Press, New York, 1976
- [30] BRYDSON, J.A.: *Flow properties of polymer melts*. Godwin, London, 1981
- [31] LENK, R.S.: *Polymer rheology*. Applied Sciences Publications, London, 1978
- [32] VINOGRADOV, G.V. ; MALKIN, A.Y.: *Rheology of polymers*. Mir Publishers, Moscow, 1980
- [33] COGSWELL, F.N.: *Polymer melt rheology*. Wiley, New York, 1981
- [34] JANESCHITZKRIEGL, H.: *Polymer melt rheology and flow birefringence*. Springer Verlag, Berlin, 1983

- [35] SHENOY, A.V. ; SAINI, D.R.: *Thermoplastic melt rheology and processing*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1996
- [36] NIELSEN, L.E.: *Polymer rheology*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1977
- [37] BIRD, R.B. ; CARREAU, P.J.: A nonlinear viscoelastic model for polymer solutions and melts: part I. In: *Chemical Engineering Science* 23 (1968), S. 427–434
- [38] CARREAU, P.J. ; MACDONALD, I.F. ; BIRD, R.B.: A nonlinear viscoelastic model for polymer solutions and melts: part II. In: *Chemical Engineering Science* 23 (1968), S. 901–911
- [39] EHRENSTEIN, G.W. ; RIEDEL, G. ; TRAWIEL, P.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser Verlag, 1998
- [40] PAHL, M.H. (Hrsg.): *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag, 1991
- [41] NAKAYASU, H. ; MARKOVITZ, H. ; PLATZEK, D.J.: The frequency and temperature dependence of the dynamic mechanical properties of high density polyethylene. In: *Transaction of the Society of Rheology* 5 (1961), S. 261–283
- [42] KLOMPEN, E.T.J.: *Deformation behaviour of glassy polymers; consequences of thermorheological complex behaviour*, Technische Universiteit Eindhoven, Diss., 1996
- [43] PAHL, M. ; GLEISSE, W. ; LAUN, H.-M. ; KUNSTSTOFFTECHNIK, VDI G. (Hrsg.): *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag, 1995
- [44] ETMAN, L.F.P.: On a constitutive model satisfying the Cox-Merz rule / Faculteit Werktuigbouwkunde, Technische Universiteit Eindhoven. 1991. – Forschungsbericht
- [45] CHAE, B.S. ; LANE, A.M. ; WIEST, J.M.: On the Cox-Merz-rule for magnetic dispersions. In: *Rheologica Acta* 40 (2001), S. 599–602
- [46] KULICKE, W.-M. ; PORTER, R.S.: Relation between steady shear flow and dynamic rheology. In: *Rheologica Acta* 19 (1980), S. 601–605

- [47] BERTRAND, J.: *Untersuchungen zur Thermorheologie amorpher Polymere*, Deutsches Wollforschungsinstitut, RWTH Aachen, Diss., 1994
- [48] EYRING, H.: Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. In: *Journal of Chemical Physics* 4 (1936), S. 283–291
- [49] WILLIAMS, M.L. ; LANDEL, R.F. ; FERRY, J.D.: The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymer and other glass forming liquids. In: *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955), S. 3701–3707
- [50] DOOLITTLE, A.K.: Studies in newtonian flow II: Dependence of the viscosity of liquids on free-space. In: *Journal of Applied Physics* 22 (1951), S. 1471–1475
- [51] GRAESSLEY, W.W.: The entanglement concept in polymer rheology. In: *Advances in Polymer Science* 16 (1974), S. 1–179
- [52] GRAESSLEY, W.W. ; EDWARDS, S.F.: Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration. In: *Polymer* 22 (1981), S. 1329–1334
- [53] DEALY, J.M. ; LARSON, R.G.: *Structure and rheology of molten polymers*. Carl Hanser Verlag, 2006
- [54] SCHWARZL, F. ; STAVERMAN, A.J.: Time-temperature dependence of linear viscoelastic behavior. In: *Journal of Applied Physics* 23 (1952), S. 838–843
- [55] TAJIVIDI, M. ; FALK, R.H. ; HERMANSON, J.C.: Time-temperature superposition principle applied to a kenaf-fiber high-density polyethylene composite. In: *Journal of Applied Polymer Science* 97 (2005), S. 1995–2004
- [56] KIRCHBERG, S. ; ZIEGMANN, G.: Thermogravimetry and dynamic mechanical analysis of iron silicon particle filled polypropylene. In: *Journal of Composite Materials* (akzeptiert) (2009)
- [57] MCCRUM, N.G. ; READ, B.E. ; WILLIAMS, G.: *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. John Wiley & Sons, 1967

- [58] LICHTMANN, F.: *Fließverhalten von Ferritsuspensionen*, Universität Dortmund, Reihe Verfahrenstechnik Shaker Verlag Aachen, Diss., 1992
- [59] RAYLEIGH, J.W.: On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. In: *Philosophical Magazine* 34 (1892), S. 481–502
- [60] BRUGGEMAN, D.A.G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen - I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. In: *Annalen der Physik* 24 (1935), S. 636–664
- [61] BÖTTCHER, C.J.F.: *Theory of electric polarisation*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 1952
- [62] DELOOR, G.P.: *Dielectric properties of heterogeneous mixtures*, NL - Leiden, University of Leiden, Diss., 1956
- [63] BEEK, L.K.H. van: Dielectric behaviour of heterogeneous systems. In: *Progress in Dielectrics* 7 (1967), S. 69–114
- [64] MAXWELL, J.C.: *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon, Oxford, 1891
- [65] CLAUSIUS, R.: *Die mechanische Wärmetheorie II: Die mechanische Behandlung der Electricität*. Vieweg, 1879
- [66] LOOYENGA, H.: Dielectric constants of heterogeneous mixtures. In: *Physica* 31(3) (1965), S. 401–406
- [67] ZIEBLAND, H. ; BURTON, J.T.A.: The thermal conductivity of nitrogen and argon in the liquid and gaseous states. In: *Physica* 29 (1963), S. 149–160
- [68] AGARI, Y. ; UNO, A.: Estimation on thermal conductivities of filled polymers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 32 (1986), S. 5705–5712
- [69] HASHIN, Z. ; SHTRIKMAN, A.: A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase material. In: *Journal of Applied Physics* 33 (1962), S. 3125–3131

- [70] BOUDENNE, A. ; IBOS, L. ; FOIS, M. ; MAJESTÉ, J.C. ; GÉHIN, E.: Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles. In: *Composites Part A* 36 (2005), S. 1545–1554
- [71] AGARI, Y. ; UEDA, A. ; TANAKA, M. ; NAGAI, S.: Thermal conductivity of a polymer filled with particles in the wide range from low to super-high volume content. In: *Journal of Applied Polymer Science* 40 (1990), S. 929–941
- [72] AGARI, Y. ; UEDA, A. ; NAGAI, S.: Thermal conductivity of a polymer composite. In: *Journal of Applied Polymer Science* 49 (1993), S. 1625–1634
- [73] NÉEL, L.: Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins. In: *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'academie des sciences* 224 (1947), S. 1550–1551
- [74] *Kapitel Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys.* In: HERZER, G.: *Handbook of Magnetic Materials Vol. 10.* Elsevier, 1997, S. 417–462
- [75] BANERT, T. ; PEUKER, U.A.: Preparation of highly filled super-paramagnetic PMMA-magnetite nano composites using the solution method. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), S. 3051–3056
- [76] *ISO 9276-1: Darstellung der Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse - Teil 1: Graphische Darstellung.* DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, 1990
- [77] *Kapitel Particulate suspensions.* In: GUPTA, R.K.: *Flow and rheology in polymer composites manufacturing.* Elsevier, 1994, S. 9–51
- [78] GERMAN, R.M.: *Particle Packing Characteristics.* Princeton/USA: Metal Powder Industries Ferderation, 1989
- [79] ANDREASEN, A.H.M. ; ANDERSEN, J.: Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus Iosen Körnern (mit einigen Experimenten). In: *Kolloid-Zeitschrift* 50 (1930), S. 217–228
- [80] GRAY, W.A.: *The Packing of Solid Particles.* Chapman and Hall, London, UK, 1968

- [81] PERONIUS, N. ; SWEETING, T.J.: On the correlation of minimum porosity with particle size distribution. In: *Powder Technology* 42 (1985), S. 113–121
- [82] SIGULINSKI, F. ; STAMENKOVIC, I.: Packing and consolidation of ceramic particles of very different size. In: *Journal of Powder and Bulk Solids Technology* 3 (1977), S. 61–63
- [83] BIERWAGEN, G.P. ; SAUNDERS, T.E.: Studies of the effects of particle size distribution on the packing efficiency of particles. In: *Powder Technology* 10 (1974), S. 111–119
- [84] ANHALT, M.: *Magnetische Eigenschaften weichmagnetischer Composite*, Institut für Metallurgie, Technische Universität Clausthal, Diss., 2008
- [85] BROWN, G.G.: *Unit Operations*. New York: John Wiley & Sons, 1950
- [86] MCGEARY, R.K.: Mechanical packing of spherical particles. In: *Journal of the American Ceramic Society* 44 (1961), S. 513–522
- [87] BIELZER, R.: Rheologie von Pulvermetall-Mischungen / Kolloquium der IKV an der RWTH Aachen, Fachbeitragsgruppe Spritzgießen S.71. 1989. – Forschungsbericht
- [88] KATAOKA, T. ; KITANO, T. ; SASAHARA, M. ; NISHIJIMA, K.: Viscosity of particle filled polymer melts. In: *Rheologica Acta* 17 (1978), S. 149–155
- [89] SHENOY, A.V. ; SAINI, D.R. ; NADKARNI, V.M.: Rheograms of filled polymer melts from melt flow index. In: *Polymer Composites* 4 (1983), S. 53–63
- [90] MILLS, N.J.: The rheology of filled polymers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 15 (1971), S. 2791–2805
- [91] NAZEM, F. ; HILL, C.T.: Elongational and shear viscosity of bead-filled thermoplastic. In: *Transaction of the Society of Rheology* 18 (1974), S. 87–101
- [92] HINKELMANN, B.: Zur analytischen Beschreibung des Füllstoffeinflusses auf das Fließverhalten von Kunststoffschmelzen. In: *Rheologica Acta* 21 (1982), S. 491–493

- [93] HAN, C.D.: Rheological properties of calcium carbonate-filled polypropylene melts. In: *Journal of Applied Polymer Science* 18 (1974), S. 821–829
- [94] FALKNER, D.L. ; SCHMIDT, L.R.: Glass bead filled polypropylene Part 1: Rheological and mechanical properties. In: *Polymer Engineering and Science* 17 (1977), S. 657–664
- [95] KATAOKA, T. ; KITANO, T. ; NISHIMURA, T.: Utility of parallel-plate plastometer for rheological study of filled polymer melts. In: *Rheologica Acta* 17 (1978), S. 626–631
- [96] KITANO, T. ; KATAOKA, T. ; NISHIMURA, T. ; SAKAI, T.: Relative viscosities of polymer melts filled with inorganic fillers. In: *Rheologica Acta* 19 (1980), S. 764–769
- [97] KITANO, T. ; KATAOKA, T. ; SHIRATA, T.: An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic filler. In: *Rheologica Acta* 20 (1980), S. 207–209
- [98] HANCOCK, M. ; TREMAYNE, P. ; ROSEVEAR, J.: Fillers in polypropylene II. In: *Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition* 18 (1980), S. 3211–3217
- [99] CHAPMAN, F.M. ; LEE, T.S.: Effect of talc filler on the melt rheology of polypropylene. In: *SPE Journal* 26 (1970), S. 37–40
- [100] JUSKEY, V.P. ; CHAFFEY, C.E.: Rheology and tensile properties of polypropylene reinforced with glycerol-treated mica. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 60 (1982), S. 334–341
- [101] SCHULZE-KADELBACH, R.: *Fließverhalten gefüllter Polymerschmelzen*, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Diss., 1978
- [102] SAINI, D.R. ; SHENOY, A.V. ; NADKARNI, V.M.: Effect of surface treatment on the rheological and mechanical properties of ferrite-filled polymeric systems. In: *Polymer Engineering and Science* 25 (1985), S. 807–811
- [103] SAINI, D.R. ; SHENOY, A.V.: Viscoelastic properties of highly loaded ferrite-filled polymeric systems. In: *Polymer Engineering and Science* 26 (1986), S. 441–445

- [104] SAINI, D.R. ; SHENOY, A.V. ; NADKARNI, V.M.: Melt rheology of highly loaded ferrite-filled polymer composites. In: *Polymer Composites* 7 (1986), S. 193–200
- [105] SHENOY, A.V. ; CHEREMISINOFF, N.P. (Hrsg.): *Rheology of highly filled polymer melt systems*. Bd. 7. Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 1988. – 667–701 S.
- [106] DORAISWAMY, D. ; MUJUMDAR, A.N. ; TSAO, I. ; BERIS, A.N. ; DANFORTH, S.C. ; METZNER, A.B.: The Cox-Merz rule extended: A rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress. In: *Journal of Rheology* 35 (1991), S. 647–685
- [107] BARTH, P.: Pulvermetallspritzgießen: Technologie zur Herstellung komplexer metallischer Bauteile. In: *Ingenieurwesen Kunststoffverarbeitung*. TÜV Rheinland, 1989
- [108] CHANNIS, C.C.: Interfaces in polymer matrix composites. In: *Composite Materials* 6 (1974), S. 32–72
- [109] ALTER, H.: Filler particle size and mechanical properties of polymer. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965), S. 1525–1531
- [110] LOBE, V.M. ; WHITE, J.L.: An experimental study of the influence of carbon black on the rheological properties of a polystyrene melt. In: *Polymer Engineering and Science* 19 (1979), S. 617–624
- [111] TANAKA, H. ; WHITE, J.L.: Experimental investigations of shear and elongational flow properties of polystyrene melts reinforced calcium carbonate, titanium dioxide and carbon black. In: *Polymer Engineering and Science* 20 (1980), S. 949–956
- [112] EINSTEIN, A.: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. In: *Annalen der Physik* 19 (1906), S. 289–306
- [113] EINSTEIN, A.: Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. In: *Annalen der Physik* 34 (1911), S. 591–591
- [114] MOONEY, M.: The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. In: *Journal of Colloid Science* 6 (1951), S. 162–170

- [115] EILERS, H.: Die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit kolloider Systeme in organischen Lösungsmitteln. In: *Colloid and Polymer Science* 102 (1943), S. 154–169
- [116] BRODNYAN, J.G.: The concentration dependence of the newtonian viscosity of prolate ellipsoids. In: *Transaction of the Society of Rheology* 3 (1959), S. 61–68
- [117] MASCHMEYER, O.R. ; HILL, C.T. ; DEANIN, R.D. (Hrsg.) ; SCHOTT, N.R. (Hrsg.): *Fillers and reinforcements for plastics*. Advances in Chemistry Series 134, ACS Washington, 1974
- [118] NIELSEN, L.E.: Mechanical properties of particulate-filled systems. In: *Journal of Composite Materials* 1 (1967), S. 100–119
- [119] SMALLWOOD, H.M.: Limiting law of the reinforcement of rubber. In: *Journal of Applied Physics* 15 (1944), S. 758–766
- [120] GUTH, E.: Theory of filler reinforcement. In: *Journal of Applied Physics* 16 (1945), S. 20–25
- [121] HASHIN, Z.: On viscoelastic behavior of two phase media. In: *Proceedings: 4th International Congress on Rheology*. Interscience Publishers, New York, 1965
- [122] NIELSEN, L.E.: The relation between viscosity and moduli of filled systems. In: *Journal of Composite Materials* 2 (1968), S. 120–123
- [123] DOW CHEMICAL COMPANY (Hrsg.): *Produktdatenblatt Polypropylen DOW H734-52RNA*. Edegem, Belgien: Dow Chemical Company, 2005
- [124] LUCITE[®] INTERNATIONAL (Hrsg.): *Produktdatenblatt Polymethylmethacrylat Acrylic Polymer CLG902L Clear DIAKON[®]*. Wilton, England: Lucite[®] International, 2005
- [125] HÖGANÄS SA (Hrsg.): *Produktanalyse FeSi6.8*. Höganäs, Schweden: Höganäs SA, Januar 2000
- [126] MINELCO GMBH (Hrsg.): *Produktanalyse MagniF25*. Essen, Deutschland: Minelco GmbH, August 2007

- [127] BOZORTH, R.M.: *Ferromagnetism*. D. Van Nostrand Company, New York, 1953
- [128] HEARMON, R.F.S.: The elastic constants of anisotropic materials-II. In: *Advances In Physics* 5 (1956), S. 323
- [129] CULLITY, B.D. ; COHEN, M. (Hrsg.): *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972
- [130] *ASTM D 3132: Standard Test Method for Spiral Flow of Low-Pressure Thermosetting Molding Compounds*. ASTM International, 1998
- [131] TARINI, M. ; CIGNONI, P. ; MONTANI, C.: Ambient occlusion and edge cueing for enhancing real time molecular visualization. In: *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics* 12(5) (2006), S. 1237–1244
- [132] BRYK, M.T. ; KEMP, T.J. (Hrsg.): *Degradation of filled polymers*. Ellis Horwood Series Polymer Science & Technology, 1991
- [133] KIRCHBERG, S. ; ZIEGMANN, G.: Oscillatory shear rheology of iron silicon filled polypropylene composites. In: *Conference proceedings of 24th Polymer Processing Society (PPS-24), Salerno*, 2008
- [134] HEINRICH, G. ; KLÜPPEL, M.: Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers. In: *Advances in Polymer Science* 160 (2002), S. 1–43
- [135] STERNSTEIN, S.S. ; ZHU, A.-J.: Reinforcement mechanism of nanofilled polymer melts as elucidated by nonlinear viscoelastic behavior. In: *Macromolecules* 35 (2002), S. 7262–7273
- [136] MAIER, P.G. ; GÖRITZ, D.: Molecular interpretation of the Payne-effect. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1996 (49), S. 18–21
- [137] JANKE, G.E.A.: *Polymermodifizierung in einer Schwingmühle*, Technischen Universität Clausthal, Diss., 2000
- [138] BLUMSTEIN, A.: Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. In: *Journal of Polymer Science Part A* 3 (1965), S. 2665

- [139] GILMAN, J.W.: Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. In: *Applied Clay Science* 15 (1999), S. 31–49
- [140] FILHO, F.G.R. ; MÉLO, T.J. A. ; RABELLO, M.S. ; SILVA, S.M.L.: Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. In: *Polymer degradation and stability* 89 (2005), S. 383–392
- [141] BANERT, T.: *Synthese funktionaler Nanokomposit-Partikeln für die Bioseparation durch Sprühtrocknung - Auswahl und Eignung von Stoffsystemen* -, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Technische Universität Clausthal, Diss., 2008
- [142] BETTERIDGE, D. ; CANNORS, P.A. ; LILLEY, T. ; SHOKO, N.R. ; CUDBY, M.E.A. ; WOOD, D.G.M.: Analysis of acoustic emissions from polymers. In: *Polymer* 24 (1983), S. 1206–1212
- [143] *Kapitel* Molecular structure of polypropylene homo- and copolymers. In: MONASSE, B. ; HAUDIN, J.M.: *Polypropylene, Structure, Blends and Composites 1: Structure and Morphology*. Chapman and Hall, London, 1995, S. 3–30
- [144] FRICK, A. ; STERN, C.: *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Hanser Verlag, 2006
- [145] WEIDENFELLER, B. ; RIEHEMANN, W. ; LEI, Q.: Mechanical spectroscopy of polymer-magnetite composites. In: *Materials Science and Engineering: A* 370 (2004), S. 278–283
- [146] RENGGER, C.J. ; BURROWS, J. ; SHANKS, R.A.: Processing, crystallization, and dynamic mechanical analysis of high molar mass polysiloxane-modified PP/CaCO₃ composites. In: *Journal of Applied Polymer Science* 82 (2001), S. 3091–3098
- [147] DOMININGHAUS, H.: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Springer Verlag, 1998
- [148] *Kapitel* Relaxation phenomena in non crystalline solids: case of polymeric material. In: CAVAILLÉ, J.Y.: *Mechanical Spectroscopy Q-1 2001 with Applications to Materials Science*. Trans Tech Publications, 2001, S. 499–548

- [149] KARGER-KOCSIS, J. ; KISS, L.: Dynamic mechanical properties and morphology of polypropylene block copolymers and polypropylene/elastomer blends. In: *Polymer Engineering and Science* 27(4) (1987), S. 254–262
- [150] ISHIDA, H. ; RIMDUSIT, S.: Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine. In: *Thermochimica Acta* 320 (1998), S. 177–186
- [151] CERVENY, S. ; GOYANES, S.N. ; MARZOCCA, A.J. ; RUBIOLO, G.H.: Dynamic properties in aluminum filled PMMA. In: *Polymer* 40 (1999), S. 1495–1500
- [152] WEIDENFELLER, B. ; HÖFER, M. ; SCHILLING, F.: Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers. In: *Composites Part A* 33 (2002), S. 1041–1053
- [153] AGRAWAL, R. ; SAXENA, N.S. ; MATHEW, G. ; THOMAS, S. ; SHARMA, K.B.: Effective thermal conductivity of three-phase styrene butadiene composites. In: *Journal of Applied Polymer Science* 76 (2000), S. 1799–1803
- [154] LU, X. ; XU, G.: Thermally conductive polymer composites for electronic packaging. In: *Journal of Applied Polymer Science* 65 (1997), S. 2733–2738
- [155] WONG, C.P. ; BOLLAMPALLY, R.S.: Thermally conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging. In: *Journal of Applied Polymer Science* 74 (1999), S. 3396–3403
- [156] MARKOV, A.V. ; BOCK, H.-J. ; MAUSER, A. ; MÜLLER, T. ; VYSHNEPOLSKIY, B.: Injection moulded copper filled thermoplastics for the product development. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38(10) (2007), S. 836–841
- [157] BIGG, D.M.: Rheological behavior of highly filled polymer melts. In: *Polymer Engineering and Science* 22 (1983), S. 512–518
- [158] MISHRA, S. ; SONAWANE, S.H. ; SINGH, R.P.: Studies on characterization of nano CaCO_3 prepared by the in situ deposition technique and its application in PP-nano CaCO_3 composites. In: *Journal of Polymer Science Part B* 43 (2005), S. 107–113

- [159] BETTEN, J.: *Creep Mechanics*. Springer Verlag: New York, 2002
- [160] WÜBKEN, G.: *Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die innere Struktur thermoplastischer Spritzgussteile unter besonderer Berücksichtigung der Abkühlverhältnisse*, RWTH Aachen, Diss., 1974
- [161] RAO, N.S.: *Formeln der Kunststofftechnik*. Hanser Verlag, 1989
- [162] JIANG, B.-Y. ; ZHONG, J. ; HUANG, B.-J. ; QU, X.-H. ; Y.-M-LI: Element modeling of FEM on the pressure field in the powder injection mold filling process. In: *Journal of Materials Processing Technology* 137 (2003), S. 74–77
- [163] PIDRIA, M. ; PIPINO, A. ; VALLAURI, D. ; MAIZZA, G. ; AMATO, I.: Simulation practice of powder injection molding. In: *Advanced Engineering Materials* 3(4) (2001), S. 253–258
- [164] WANG, C.M. ; LEONARD, R.L.: A Finite-Difference Computing Model for 3-D simulation of the Powder Injection Molding Process. In: *MPIF, APMI*, 1992, S. 435–440
- [165] NAJMI, L.A. ; LEE, D.: Modelling of mold filling process for powder injection molding. In: *Polymer Engineering and Science* 31(5) (1991), S. 1137–1140
- [166] NAJMI, L.A. ; LEE, D.: Simulation of mold filling for powder injection molding process. In: *Advances in Powder Metallurgy* 3 (1990), S. 299–300
- [167] BARRIÈRE, T. ; GELIN, J.C. ; LIU, B.: Improving mould design and injection parameters in metal injection moulding by accurate 3D finite element simulation. In: *Journal of Materials Processing Technology* 125-126 (2002), S. 518–524
- [168] KLOCZKOWSKI, A. ; SHARAF, M.A. ; MARK, J.E.: Computer simulations of filled elastomeric materials. In: *Chemical Engineering Science* 49(17) (1994), S. 2889–2897
- [169] CROSS, M.M.: Relation between viscoelasticity and shear-thinning behaviour in liquids. In: *Rheologica Acta* 18 (1979), S. 609–614

- [170] YAO, D. ; KIM, B.: Simulation of the filling process in micro channels of polymeric materials. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 12 (2002), S. 604–610
- [171] SONG-BAI, L. ; KIRCHBERG, S. ; XIE, L. ; JIANG, B.Y.: Rheological experiment and numerical simulation of PP+FeSi composite materials. In: *Acta Materiae Compositae Sinica* (akzeptiert) (2009)

Eidesstattliche Erklärungen

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Clausthal–Zellerfeld, den 17. Dezember 2008

Stefan Kirchberg

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Clausthal–Zellerfeld, den 17. Dezember 2008

Stefan Kirchberg

Lebenslauf

Name, Vorname: Kirchberg, Stefan

Geburtsdatum, -ort: 19.08.1978 in Heilbad Heiligenstadt

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1985 bis 1991 Theodor-Storm-Schule in Heilbad Heiligenstadt

1991 bis 1997 Staatliches Gymnasium in Heilbad Heiligenstadt

Wehrersatzdienst:

1997 bis 1998 Zivildienst im Kath. Propsteipfarramt St. Marien
in Heilbad Heiligenstadt

Studium:

1998 bis 2003 Studium der Verfahrenstechnik
an der Technischen Universität Clausthal
in Clausthal-Zellerfeld

Berufstätigkeit:

ab Juli 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
im Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik
an der Technischen Universität Clausthal
in Clausthal-Zellerfeld